ZEITSCHRIFT

67935

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, W. NERNST IN GÖTTINGEN, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN.

DREIUNDZWANZIGSTER BAND

MIT 125 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1897.

9647

Inhalt des dreiundzwanzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 11. Juni 1897.

Seite

E. Loew, Versuch einer graphischen Darstellung für das periodische System der Elemente. (Mit 1 Figur im Text.) 1

A. Bogojawlensky u. *G. Tammann*, Über den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen 13

F. Rösch, Rückführung der Valenz auf die Wirkung anziehender und abstossender Kräfte und einer Reibung im Äther 24

J. Docters van Leeuwen, Über die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung. (Mit 5 Figuren im Text.) . . . 33

A. A. Noyes u. *Ch. G. Abbot*, Bestimmung des osmotischen Druckes mittels Dampfdruckmessungen. (Mit 3 Figuren im Text.) 56

F. Wald, Die chemischen Proportionen. II. 78

B. Kuriloff, Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. Die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in der wässrigen Lösung 90

R. Löwenherz, Nachtrag zu meiner Abhandlung: Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid 95

E. Haagn, Über den inneren Widerstand galvanischer Zellen. (Mit 8 Figuren im Text.) 97

G. Buchböck, Über die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Karbonylsulfids. (Mit 2 Figuren im Text.) 123

Derselbe, Über das Molekulargewicht des Ferrocyanäthyl 157

Referate:

Aloy, J., Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Urans 176

Amagat, E. H., Bestätigung des Gesamtgesetzes der korrespondierenden Zustände. (Mit 1 Figur im Text.) 177

Andreas, E., Elektrizitätserregung auf chemischem Wege 165

Becquerel, H., Über die von phosphoreszierenden Körpern ausgehenden Strahlen 173

Derselbe, Über einige Eigenschaften der Uranstrahlen 186

Bemmelen, J. M. van, Die Absorption. Das Wasser in den Kolloïden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. (Mit 1 Figur im Text.) 169

Berthelot, M., Untersuchungen über die Cyansäure 183

Berthelot u. André, Über die Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Äther in der Kälte bei Gegenwart von Wasser 182

Seite

Bertrand, G., Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution organischer Stoffe und ihrer Oxydationsfähigkeit unter dem Einflusse der Laccase 175
Derselbe, Über eine neue Oxydase, oder ein oxydierendes lösliches Ferment organischen Ursprunges 175
Biehringer, J., Über die Elektrolyse organischer Körper 159
Borchers, W., Die elektrischen Öfen zur Metallgewinnung und Metallraffination 165
Bourquelot u. G. Bertrand, Über Oxydationsfermente in Pilzen 183
Broca, A., Über ein absolut astatisches Galvanometer von grosser Empfindlichkeit 179
Carvallo, E., Über die Absorption des Lichtes durch Mittel, die Drehvermögen besitzen . . 173
Cavalier, J., Messung der Esterifizierungswärme durch die Einwirkung von Säurechlorid auf Natriumalkoholat 175
Cohnheim, O., Über das Salzsäure-Bindungsvermögen der Albumosen und Peptone 163
Constam, E. J., u. A. v. Hansen, Elektrolytische Darstellung einer neuen Klasse oxydierender Substanzen 164
Delauney, Die Folge der Atomgewichte der einfachen Körper 183
Delepine, M., Hexamethylenamin und seine Nitrosoverbindungen 185
Derselbe, Über das Hexamethylenamin 186
Dussy, J., Über die spezifische Wärme des Schwefels im zähen Zustande 183
Förster, F., u. O Seidel, Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen . . . 184
Gautier, H., Über die Schmelzbarkeit der Metallegierungen 180
Derselbe, Über die Metallegierungen 180
Goldstein, E., Über die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen einiger Salze . 173
Gordon, C. M., Eine neue Methode zur Bestimmung der Polarisationskapazität 164
Guntz, Über die Bildungswärme des Lithiumwasserstoffs 185
Hamonet, J., Über die Elektrolyse der fetten Säuren 183
Hjelt, E., Über einige alkylsubstituierte Valerolaktone 159
Knox, Über das Leitvermögen wässriger Lösungen von Kohlensäure 159
Küster, F. W., Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten sowie über das Verhalten von Phenolphtalein und Methylorange als Indikatoren 163
Derselbe, Die Bedeutung der Arrheniusschen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie 165
Küster, F. W., u. F. Dolecalek, Über eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens 168
Laborde, J., Über die Dichten und die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0° und 100° der Legierungen des Eisens mit Antimon 181
Leduc, A., Über die Dichten des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Argons, sowie die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft 186
Lescoeur, H., Die Neutralität der Salze und die farbigen Indikatoren 185
Liebenow, C., u. L. Strasser, Untersuchungen über die Vorgänge im Kohlenelement . . 168
Loomis, E. H., Der Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. III. 172
Löb, W., Die Verwendung poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Versuchen 165
Maneuvrier, G., u. J. Fournier, Über das Verhältnis $C_p c$ bei den Gasen 181
Mathias, E., Über die vollständige kalorimetrische Untersuchung der gesättigten Flüssigkeiten 160
Nernst, W., Zwei einfache elektrochemische Vorlesungsversuche 167
Pauling, H., Über zwei neue galvanische Elemente 168
Perrin, J., Neue Eigenschaften der Kathodenstrahlen 169
Ponsot, A., Über die Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter wässeriger Lösungen . . . 181
Raveau, C., Über die Prüfung des Theorems der korrespondierenden Zustände 179
Rivals, P., Acetal und Monochloracetal 176
Derselbe, Über die Äthylester der Chloressigsäuren 176
Derselbe, Über die Lösung der Trichloressigsäure 182
Salomon, E., Theorie des Rechtsstromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet . 167
Smoluchowski de Smolan, Untersuchungen über die Abhängigkeit zwischen der Ausstrahlung eines Körpers und der Natur des umgebenden Mittels 181
Varet, R., Untersuchungen über die doppelten Chloride 184
Derselbe, Untersuchungen über die Doppelcyanüre 180
Derselbe, Über die Sauerstoffsalze des Quecksilbers 181
Warburg, E., Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen den Wechselstrom 165
Waterman, F. A., Die spezifischen Wärmen der Metalle 159

Seite

Bücherschau.

Baumhauer, H., Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten. I. Teil, Anorganische Chemie. 3. Aufl. 192
Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen. IV. Heft, Karbamide und Karbonsäuren 192
Clarke, F. W., The Constants of Nature. V. A. Recalculation of the Atomic Weights. New Edition 187
Eder, J. M., Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik. 4. Aufl. . . 192
Fischer, F., Chemische Technologie der Brennstoffe. I. Chemischer Teil 189
Frühling, R., Frühlings und Schulz' Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. 5. Auflage 190
Helm, G., The Principles of Mathematical Chemistry. The Energetics of Chemical Phenomena. Authorized Translation from the German by J. Livingston R. Morgan 188
Kahlbaum, G. W. A., Studien über Dampfspannkraftsmessungen. In Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner und anderen Mitarbeitern. II. Abt. 1. Hälfte 189
Kohlschütter, V., Ernst Florens Friedrich Chladni (Sammlung gemeinverst. wiss. Vortr. Neue Folge. 261. Heft.) 190
Majlert, H., Essai sur les Élêments de la Mécanique des Particules 191
Morgan, J. Livingston R., An Outline of the Theory of Solutions and its Results . . . 188
Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase. Herausgegeben von M. Altschul 188

Heft 2.

Ausgegeben am 29. Juni 1897.

P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. II. Die Umwandlungen des Schwefels. (Mit 40 Figuren im Text.) 193
P. Drude, Zwei Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen. (Mit 14 Figuren im Text.) 267
G. Tammann, Über die Erstarrungsgeschwindigkeit. (Mit 1 Figur im Text.) 326
C. Schall u. *W. van Rijn*, Über Reibung von Lösungen in Glycerin. (Mit 2 Figuren im Text.) 329
J. Gibson, Die chemische Wirkung des Lichtes. (Mit 1 Figur im Text.) . 349
H. Schiff, Über den Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit einiger Verbindungen in Äther 355

Referate:

Aubel, E. van, Über die Formel von Becquerel bezüglich der magnetischen Drehung der Polarisationsebene 375
Balmer, J. J., Eine neue Formel für Spektralwellen 372
Benoist, Das Gesetz der Durchlässigkeit der Gase für X-Strahlen 361
Bodländer, G., Die Chemie des Cyanidverfahrens 374
Boltzmann, L., Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft . . . 369
Buckingham, E., Bemerkung über das Theorem von Clausius 365
Coehn, A., Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs 372
Colson, A., Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Alkalisulfate 359
Derselbe, Zersetzung der Metallsulfate durch Chlorwasserstoff 360
Darzens, G., Über die molekulare Entropie 357
Demerliac, R., Über die Änderung der Schmelztemperatur mit dem Druck 360
Ditte, A., Über die Einwirkung, welche die Lösungen der Alkalihalogenverbindung durch ihre Säuren erfahren 359
Derselbe, Über die Einwirkung, welche die Lösungen der Alkalihalogenverbindungen durch ihre Basen erfahren 359

Seite

Dorn, E., u. B. Völlmer, Über die Einwirkung der Salzsäure auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen 371
Fleming, J. A., u. J. Dewar, Die magnetische Permeabilität von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft 382
Dieselben, Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft 383
Grützmacher, Fr., Nachtrag zu der Abhandlung: Über Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung 365
Guglielmo, G., Beschreibung einiger einfachen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Stoffe in verdünnter Lösung 367
Guntz, Über Stickstofflithium 357
Guye, Ph. A., u. E. Aston, Einfluss der Temperatur auf das optische Drehvermögen . . . 361
Guye, Ph. A., u. P. A. Melikian, Neue Beispiele von normaler Rotationsdispersion . . . 359
Guye, Ph. A., u. J. Gerschgorin, Strukturisomerie und optisches Drehvermögen 362
Heele, H., Ein neuer Polarisationsapparat 375
Heycock, C. T., u. F. H. Neville, Vollständige Erstarrungskurven binärer Legierungen aus Silber oder Kupfer mit anderen Metallen 368
Hlawatsch, C., Über die Brechungsexponenten einiger pigmentierter Mineralien 382
Hoffmann, M. W., Über Entladungsstrahlen und einige Beziehungen derselben zu den Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen 369
Jones, H. C., u. E. Mackay, Ein Beitrag zum Studium der wässerigen Lösungen einiger Alaune 362
Joubin, P., Über die molekulare Leitfähigkeit der gelösten Salze 362
Kastle, J. H., u. W. A. Beatty, Über die Einwirkung des Lichts auf die Verdrängung des Broms und Jods durch Chlor aus organischen Bromiden und Jodiden 362
Kohlrausch, F., Über elektrolytische Verschiebungen in Lösungen und Lösungsgemischen 369
Derselbe, Über ein Thermometer für sehr tiefe Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers 371
Lemoult, P., Über das Cyanurchlorid 358
Levat, Über das Härten des Stahls in Karbolsäure 358
Liesegang, R. E., A-Linien 365
Lorenz, H., Kalteerzeugung 383
Lummer, O., u. E. Brodhun, Photometrische Untersuchungen 374
Mac Gregor, J. G., Über die Berechnung der Leitfähigkeit von Elektrolyten 374
Derselbe, Über die Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen und ihrem Ionisationszustande 379
Maneuvrier, G., u. J. Fournier, Über die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des Acetylens 361
Maquenne, L., Über den osmotischen Druck in gekeimten Samen 357
Marshall, D., Über die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte . . . 378
Medwedjew, A., Über die Oxydationskraft der Gewebe 376
Metzner, R., Über die Bildungswärme der Selensäure und einiger Selenate 358
Otto, M., Über das Ozon und die Phosphoreszenzerscheinungen 358
Derselbe, Über die Dichte des Ozons 360
Pelabon, H., Über die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch flüssigen Schwefel 359
Piccini, A., Die Superoxyde in Beziehung zum periodischen System der Elemente 375
Derselbe, Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride . . . 376
Pope, W. J., Über optisches Drehvermögen 379
Derselbe, Eine Verbindung von Kampfersäure mit Aceton 382
Salzer, Th., Über o-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwasser-Theorie 366
Schrader, A., Zur Elektrolyse von Gemischen 363
Stroud, W., u. J. B. Henderson, Eine befriedigende Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten mit konstanten Strömen 378
Taylor, A. E., Über nicht umkehrbare Ketten 365
Thätigkeit, Die, der physikalisch-technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. April 1895 bis zum 1. Februar 1896 366
Thiesen, M., K. Scheel u. H. Diesselhorst, Über eine absolute Bestimmung der Ausdehnung des Wassers 370
Vater, H., Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. 5. Teil. Die scheibenförmigen Krystalliten des Calciumkarbonats 380
Derselbe, Das Wesen der Krystalliten 380

Seite

Viard, G., Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure 361
Villard, P., Lösungen von Flüssigkeiten und festen Körpern in Gasen 373
Voigt, W., Einige kinetische Betrachtungen, die mit der Theorie der Verdampfung und verwandter Vorgänge im Zusammenhange zu stehen scheinen. — Zur kinetischen Theorie idealer Flüssigkeiten 366
Walker, J., u. F. J. Hambly, Elektrische Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid in wässerigem Alkohol 363
Walker, J., u. S. A. Kay, Über das sogenannte Magnesiumhypojodit 377
Weiss, P., Untersuchungen über die Magnetisierung des krystallisierten Magneteisensteines . 373
Wulff, G., Die Symmetrieebene als Grundelement der Symmetrie 381
Zeemann, P., Über den Einfluss des Magnetismus auf die Natur des von einer Oberfläche ausgehenden Lichtes 383

Heft 3.

Ausgegeben am 23. Juli 1897.

E. P. Perman, W. Ramsay u. *J. Rose-Innes*, Ein Versuch, die adiabatischen Verhältnisse des Äthyloxyds zu bestimmen. (Mit 7 Figuren im Text.) 385
E. Baur, Bestimmung der Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren. (Mitteilung) 409
F. A. H. Schreinemakers, Gleichgewichte im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril. (Mit 12 Figuren im Text.) 417
E. Cohen, Zur Erklärung der Abweichungen des Reaktionsverlaufes in Lösungen 442
K. Auwers, Kryoskopische Untersuchungen über Säureamide. Nach Versuchen von J. Pelzer. (Mit 6 Figuren im Text.) 449
V. Gordon, Über die Abhängigkeit der Überführungszahlen des Kadmium in wässerigen Lösungen von der Temperatur 469
A. de Hemptinne, Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. II. (Mit 3 Figuren im Text.) 483
Ed. v. Stackelberg, Über die Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung 493
P. Duhem, Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. III. Allgemeine Theorie der dauernden Änderungen 497
L. Bruner, Über die Löslichkeit überkalteter Flüssigkeiten 542
G. Bredig, Wärmeleitung und Ionenbewegung. II. 545
B. Kuriloff, Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. Triphenylmethan und Benzol. (Mit 1 Figur im Text.) 547

Referate:

Bogorodsky, A., Zur Frage über die Natur der Kryohydrate 556
Bone, W. A., u. J. C. Cain, Die Explosion des Acetylens mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff 563
Bone, W. A., u. D. S. Jerdan, Die unmittelbare Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff 563
Brühl, J. W., Spektrometrische Bestimmungen. — Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd und Wasser 564
Buchner, Ed., Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 560
Cook, E. P., Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässeriger Lösung . . . 564
Dementjew, K., Ein neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung von Zink 557
Dobrochotow, W., Über die Esterifikationsgeschwindigkeit einiger cyklischen Alkohole . . 555
Frankland, P., und Th. Slater, Die Amyl- (sec. Butyl-Methyl-) Abkömmlinge der aktiven und inaktiven Glycerin-, Diacetylglycerin- und Dibenzoylglycerinsäure 566

Seite

Giesel, F., Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Kalium- und Natriumdampf 561
Klimenko, E., u. B. Klimenko, Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium 552
Dieselben, Über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Jodkalium 558
Konowalow, M., Über das Brechungsvermögen einiger Stickstoffverbindungen 553
Kreutz, F., Bemerkungen zu der Abhandlung von Herrn F. Giesel: Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf 562
Losanitsch, S. M., u. M. Z. Jowitschitsch, Über chemische Synthesen mittels dunkler elektrischer Entladung 561
Lubarsky, E., Hydrate des Brom- und Jodcalciums mit 6 Molekülen Wasser 557
Derselbe, Hydrate der Halogenverbindungen des Zinks 557
Naumann, A., u. F. G. Mudford, Über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle 564
Pope, W. J., Die Brechungskonstanten krystallisierter Salze 565
Rayleigh, Lord, Bemerkungen über die Verbrennung des Stickstoffgases 564
Sabanejew, A., Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen 563
Seliwanow, F., Zur Frage über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium . . 554
Sierstema, L. H., Eine Bestimmung der Konstanten der magnetischen Drehung des Wassers. Die Dispersion der magnetischen Drehung im Sauerstoff 560
Sobolew, M., Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphorduodeciwolframsäure . . 555
Speransky, A. W., Über Chromsulfocyanat 556
Subow, P., Spezifische Wärme verschiedener Glassorten 556
Derselbe, Verbrennungswärmen einiger organischen Verbindungen 559
Tanatar, S., Umwandlung des Trimethylens in Propylen 552
Tischtschenko, W., u. N. Sawojko, Über die Einwirkung von Wasserstoff auf roten Phosphor 552
Traube, H., Über die Krystallform optisch aktiver Körper 563
Tschagowez, W. J., Anwendung der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius auf die elektrischen Erscheinungen in lebenden Geweben 558
Tutton, A. E., Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze 566
Walden, P., Über die Krystallform optisch aktiver Körper 560
Winkler, Cl., Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlaufe der letzten fünfundzwanzig Jahre und damit zusammenhängende Fragen 561
Wohl, A., Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser 562
Worobjew, N., Hydrate des Kadmiumsulfats 557
Derselbe, Hydrate des Chlorkadmiums 557
Zeemann, P., Messungen bezüglich der Änderungen der Absorption elektrischer Schwingungen mit der Wellenlänge und der Konzentration des Elektrolyts 560
Zinger, A., u. J. Schtscheglajew, Bestimmung der spezifischen Wärme von Ebonit, Kork und Palmenholz 552

Bücherschau:

Albrecht, G., Die Elektrizität 569
Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie 571
Biscan, W., Die elektrischen Messinstrumente 576
Cohn, E., Elektrische Ströme 572
Erhard, Th., Einführung in die Elektrotechnik, die Erzeugung starker elektrischer Ströme und ihre Anwendung zur Kraftübertragung 576
Fischer, F., Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen 568
Föppl, A., Die Geometrie der Wirbelfelder 571
Friedheim, C., Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung von Massanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse 570
Kapp, H., Elektrische Wechselströme. Deutsch von H. Kaufmann. 2. Aufl. 570
Löb, W., Grundzüge der Elektrochemie 572
Neumann, B., Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle 575
Planck, M., Vorlesungen über Thermodynamik 574
Richter, V. v., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Aufl. von H. Klinger 575
Zehnder, L., Die Mechanik des Weltalls 573

Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 24. August 1897.

H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozess. (Mit 2 Figuren im Text.) 577

P. Gruner, Zur Energetik. (Mit 1 Figur im Text.) 636

F. A. H. Schreinemakers, Über einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten. (Mit 6 Figuren im Text.) 649

W. P. Jorissen, Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit 667

B. Kuriloff, Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. II. (Mit 3 Figuren im Text.) 673

D. A. Goldhammer, Einige Bemerkungen über die von Herrn Wedell-Wedellsborg vermutete Nichtgültigkeit der Maxwellschen Gleichungen für das Innere der Konduktoren 686

A. A. Noyes u. *W. R. Whitney*, Über die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) . . 689

Referate:

Becker, G. F., Einige Fragen über die Scheidung der Gesteine 702

Dittenberger, W., Über die spezifische Wärme des Argons 702

Fritsch, C., Über das elektrolytische Leitvermögen fester Körper 701

Kohlrausch, F., Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung. (Mit 4 Figuren im Text.) 693

Roszkowski, J., Über organische Verbindungen, welche die Bildung unlöslicher Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer verhindern 701

Schenk, R., Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten 703

Wiedemann, E., u. G. C. Schmidt, Über das Fluoreszenzspektrum des Natriums 702

Bücherschau:

Bancroft, W. D., The Phase Rule 706

Bucherer, A. H., Eine Kritik der Nernstschen thermodynamischen Anschauungen 705

Deventer, Ch. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff 704

Ebert, H., Magnetische Kraftfelder. II. Teil 706

Encyclopédie des Aide-Mémoire 709

Jahrbuch der Elektrochemie. III. Jahrgang. Unter Mitwirkung von Elbs u. Küster, bearbeitet von Nernst u. Borchers 709

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9. umgearb. u. verm. Auflage von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. Lummer. II. Bd., 1. Abteilung: Die Lehre vom Licht 707

Neumeister, R., Lehrbuch der physiologischen Chemie mit Berücksichtigung der pathologischen Verhältnisse. 2. Aufl. 708

Rühlmann, R., Grundzüge der Wechselstrom-Technik 705

Wiedemann, E., u. H. Ebert, Physikalisches Praktikum. 3. Aufl. 707

Wietz, H., Die isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel 705

Berichtigungen zu Band XXII u. XXIII. 709

Victor Meyer † 710

Versuch einer graphischen Darstellung für das periodische System der Elemente.

Von

E. Loew.

(Mit 1 Figur im Text.)

Bekanntlich ist es trotz vielfacher Bemühungen bisher nicht gelungen, die nach steigendem Atomgewicht vorgenommene Anordnung der Elemente, wie sie im periodischen System von L. Meyer und Mendelejeff vorliegt, durch irgendwelche allgemein durchgreifenden Gesetzmässigkeiten der Atomgewichtszahlen selbst — ausser ihrer numerischen Aufeinanderfolge — in befriedigender Weise zu begründen. Auch scheint weder das Aufstellen von Differenzen, noch die neuerdings von Töpler[1]) vorgeschlagene Berechnung von Quotienten nächstverwandter Elemente dazu ein besonders geeigneter Weg zu sein. Vielmehr wäre in erster Annäherung diejenige Funktion aufzusuchen, in der die thatsächlich gefundenen Atomgewichtszahlen ohne Benutzung empirischer Konstanten als variable und einem bestimmten Gesetz der Periodizität unterworfene Grössen in Abhängigkeit von gewissen — wenn auch zunächst nur fiktiven — unabhängig Variabeln sich ausdrücken lassen.

Auf das im folgenden dargestellte, sehr einfache Verfahren bin ich durch die Überlegung gekommen, dass für den Zweck graphischer Darstellung mittels Polarkoordinaten das Atomgewicht A sich darstellen lasse als Funktion eines Radius vector (r) und eines Polarwinkels (φ) und also eine Funktion von der Form $A = f(r, \varphi)$ sei. Nimmt man als einfachste Form die Funktion

$$A = r\varphi \tag{1}$$

und setzt ferner

$$r = \varphi = \sqrt{A} \tag{2}$$

so ergiebt sich als die Kurve, die der Gleichung (2) entspricht, die archimedische Spirale. Dieselbe hat bekanntlich die Eigenschaft, dass, wenn r_1 ein beliebiger Leitstrahl ist, die Vektoren

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. (1) **22**, 136—137.

Tabelle 1.

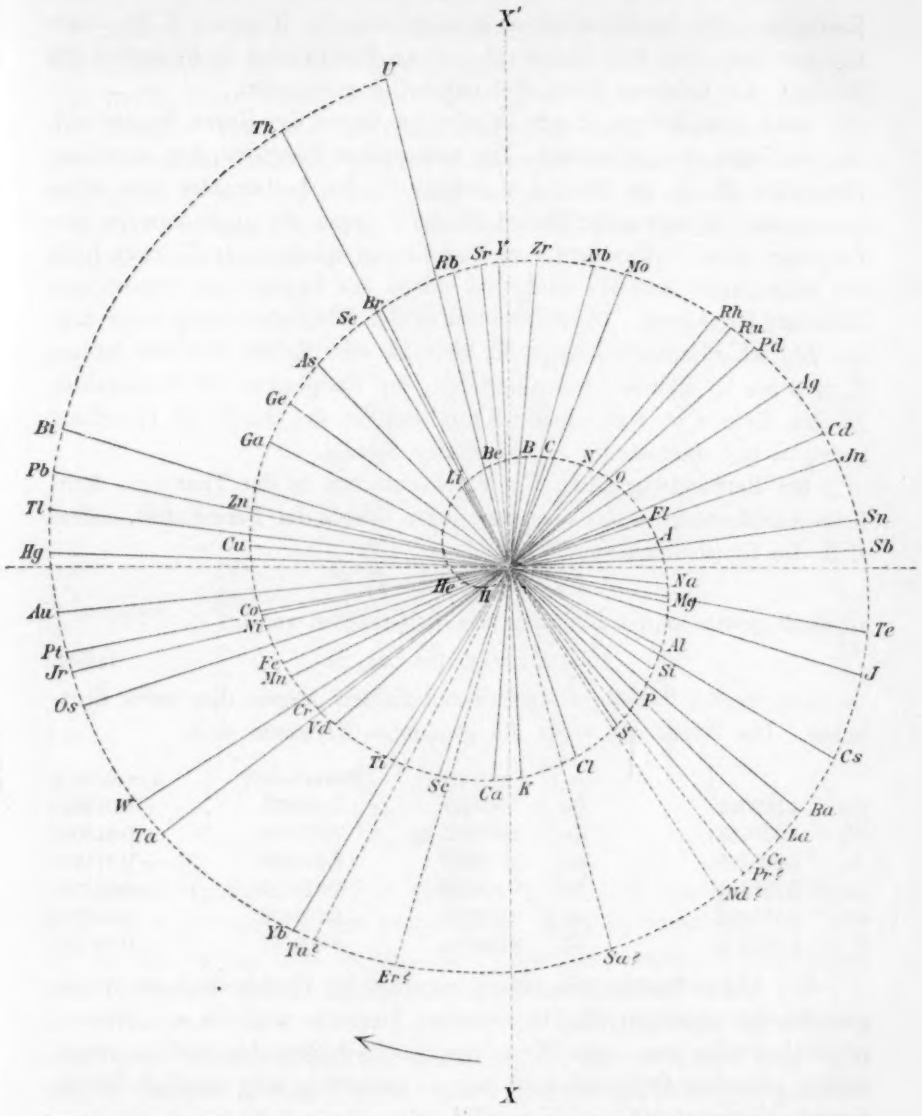
1. Atomgewicht	2. Leitstrahl	3. Winkel in Graden	1. Atomgewicht	2. Leitstrahl	3. Winkel in Graden
$H = 1$	1	57·2958	$Y = 88·7$	9·41807	539·6155
$He = 2·09$	1·44568	82·8315	$Zr = 90·7$	9·52370	545·6651
$Li = 7·03$	2·65141	151·9148	$Nb = 94·2$	9·70567	556·0937
$Be = 9·1$	3·01662	172·8396	$Mo = 95·9$	9·79285	561·0891
$B = 11·01$	3·31813	190·1149	$Rh = 103$	10·14889	581·4885
$C = 12$	3·46410	198·4783	$Ru = 103·8$	10·18823	583·7424
$N = 14·041$	3·74713	214·6948	$Pd = 106$	10·29593	589·8947
$O = 16$	4	229·1831	$Ag = 107·938$	10·38897	595·2443
$Fl = 19$	4·35890	249·7465	$Cd = 112·1$	10·58772	606·6321
$A = 19·9$	4·46098	255·5931	$In = 113·7$	10·63843	610·9445
$Na = 23·06$	4·80208	275·1390	$Sn = 118·1$	10·86737	622·6531
$Mg = 24·38$	4·93761	282·9042	$Sb = 120·3$	10·96811	628·4278
$Al = 27·1$	5·20577	298·2683	$Te = 125$	11·18034	640·5862
$Si = 28·4$	5·32916	305·3385	$J = 126·86$	11·26321	645·3345
$P = 31·03$	5·56803	319·0247	$Cs = 132·9$	11·52822	660·5186
$S = 32·06$	5·66215	324·4175	$Ba = 137$	11·70470	670·6300
$Cl = 35·453$	5·95424	341·1529	$La = 138·5$	11·76860	674·2912
$K = 39·14$	6·25620	358·4528	$Ce = 140·2$	11·84058	678·4168
$(A = 39·8$	6·30972	361·4632)	$\{Pr = 140·8$	11·86591	679·8653
$Ca = 40$	6·32456	362·3703	$\{Nd = 143·6$	11·98332	686·5936
$Sc = 44·1$	6·64078	380·4888	$Sa = 150$	12·24744	701·7269
$Ti = 48·1$	6·95144	397·3700	$Er = 166$	12·88410	738·2044
$Vd = 51·2$	7·15542	409·9751	$Tu = 171$	13·07679	749·2393
$Cr = 52·3$	7·23187	414·3558	$Yb = 173·2$	13·16054	754·0419
$Mn = 55$	7·41620	424·9167	$Ta = 182$	13·49073	772·9623
$Fe = 56$	7·48331	428·7622	$W = 184$	13·56465	777·1976
$Co\}$ $Ni\} = 59$	7·68115	440·0971	$Os = 192$	13·85640	793·9135
			$Ir = 193·2$	13·89963	796·3905
$Cu = 63·3$	7·95613	455·8525	$Pt = 194·8$	13·95707	799·6816
$Zn = 65·5$	8·09321	463·7064	$Au = 197·2$	14·04278	804·5926
$Ga = 69·9$	8·36062	479·0283	$Hg = 200·4$	14·15626	811·0944
$Ge = 72·3$	8·50294	487·1824	$Tl = 204·1$	14·28635	818·5479
$As = 75$	8·66025	496·1959	$Pb = 206·91$	14·38436	824·1634
$Se = 79·1$	8·89382	509·5781	$Bi = 208$	14·42220	826·3313
$Br = 79·963$	8·94220	512·3504	$Th = 232·4$	15·24467	873·4552
$Rb = 85·4$	9·24121	529·4823	$U = 239·4$	15·45475	885·4918
$Sr = 87·5$	9·35414	535·9528			

$$r_3 = r_1 + 2\pi, \quad r_5 = r_1 + 4\pi, \quad r_7 = r_1 + 6\pi \ldots\ldots$$

und $$r_2 = r_1 + \pi, \quad r_4 = r_1 + 3\pi, \quad r_6 = r_1 + 5\pi \ldots\ldots$$

auf derselben den Leitstrahl r_1 verlängernden Geraden liegen.

Liesse sich also nachweisen, dass jeder einem bestimmten Atomgewicht, wie z. B. des *Na*, entsprechende Leitstrahl von den Radienvektoren der übrigen, einer gleichen natürlichen Gruppe angehörigen Elemente — wie *Cu*, *Ag*, *Au* etc. — um ein Vielfaches von π verschieden wäre, so würde damit eine Beziehung zwischen der Kurve $r = \varphi$ und den Atomgewichtszahlen aufgefunden sein, die eine graphische Darstellung des periodischen Systems ermöglicht. Wäre die Abweichung



zwischen den berechneten Funktionswerten und den gefundenen Atomgewichtszahlen eine innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegende, so würde sich sogar eine gegenseitige Kontrolle der Atomgewichtszahlen in Aussicht stellen lassen.

Zu näherer Prüfung dieser Beziehungen habe ich die nebenstehende Tabelle 1 nach der Gleichung (2) berechnet. In derselben enthält

Kolumne 1 die herkömmlichen Atomgewichte[1]), Kolumne 2 die zugehörigen Werte für den Leitstrahl r (resp. Polarwinkel in Einheiten des Radius), die Kolumne 3 die Polarwinkel φ in Graden.

Nach den Zahlen dieser Tabelle ist ferner die Kurve konstruiert, die die Figur veranschaulicht. Die aufeinander folgenden, den einzelnen Elementen *H*, *He*, *Li*, *Be* u. s. w. entsprechenden Leitstrahlen sind unter den in der Tabelle aufgeführten Winkeln gegen die angenommene Anfangslage (eine Vertikallinie vom Koordinatenanfang nach X) nach links hin eingetragen und ihr Endpunkt durch das Symbol des zugehörigen Elements bezeichnet. Zur Erleichterung der Längsabmessung kann man um den Koordinatenanfangspunkt konzentrische Kreise mit den Radien 1, 2, 3 bis 15 ziehen. Die punktierte, die Endpunkte der Leitstrahlen *H*, *He*, *Li* u. s. w. verbindende Kurve ergiebt die durch die Gleichung $r = \varphi = \sqrt{A}$ dargestellte archimedische Spirale.

Bei Betrachtung dieser Figur erkennt man in der That eine deutliche Annäherung an das oben vermutete Gesetz der Periodizität, indem z. B. die Leitstrahlen von

Na, *Mg*, *Al*, *Si*, *P*, *S*

ziemlich genau in die Richtung der Leitstrahlen von

Cu, *Zn*, *Ga*, *Ge*, *As*, *Se* fallen.

Die in der Tabelle 1 enthaltenen Zahlen zeigen dies noch deutlicher. Die Werte von r für die genannten Elemente sind:

			Gefunden	Berechnet[2])	Abweichung
Na	4·802082	*Cu*	7·956129	7·943675	+ 0·012454
Mg	4·937610	*Zn*	8·093205	8·079203	+ 0·014002
Al	5·205765	*Ga*	8·360623	8·347358	+ 0·013265
Si	5·329164	*Ge*	8·502934	8·470757	+ 0·032182
P	5·568033	*As*	8·660254	8·709626	— 0·049372
S	5·662154	*Se*	8·893816	8·803747	+ 0·090069

Die Abweichungen, die naturgemäss bei der Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmungen für die einzelnen Elemente ungleich sein müssen, schwanken also um einen Wert, der, in Einheiten des Radius ausgedrückt, zwischen 0·02 und 0·09 liegt — immerhin eine ziemlich befriedigende Genauigkeit!

---

[1]) Zugrundegelegt wurden die von W. Ostwald in dessen Grundriss der Allgem. Chemie (Leipzig 1889) auf Seite 31—32 angeführten Zahlen. Für Helium wurde das Atomgewicht 2·09, für Argon 19·9 (resp. 39·8), für *Ta* 182 angenommen.

[2]) Nach dem oben angeführten Satze über die Leitstrahlen ergiebt sich beispielsweise der Wert des Leitstrahls für *Cu* aus dem des *Na* bei Addition von π; desgl. für *Zn* aus *Mg* u. s. w.

Allerdings bleibt diese Genauigkeit nicht im Gesamtverlaufe der Kurve dieselbe. Um die Abweichungen beurteilen zu können, ordnen wir die Elemente zunächst nach dem periodischen System so an, wie sich dasselbe unter der Annahme darstellen würde, dass die auf der nämlichen Horizontalreihe stehenden Elemente in ihren Leitstrahlwerten durchgehends um π, 2π, 3π u. s. w. differieren. Es ergiebt sich dann folgende Anordnung[1]), wenn die arithmetisch aufeinander folgenden Elemente vertikal untereinander gesetzt werden.

Anordnung der Elemente
nach Leitstrahlen einer archimedischen Spirale.

	—	*Na*	*Cu*	*Ag*	*Au*
	—	*Mg*	*Zn*	*Cd*	*Hg*
	—	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
	—	*Si*	*Ge*	*Sn*	*Pb*
	—	*P*	*As*	*Sb*	*Bi*
	—	*S*	*Se*	*Te*	—
	—	*Cl*	*Br*	*J*	—
	Li	*K*	*Rb*	*Cs*	—
x (Nullpunkt)	*Be*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	—
—	*B*	*Sc*	*Y*	*La*	—
—	*C*	*Ti*	*Zr*	*Ce*	*Th*
—	*N*	*V*	*Nb*	— *Ta*	—
—	*O*	*Cr*	*Mo*	— *W*	*U*
? *H*					
? *He*	*Fl*	*Mn*	*Rh*	*Os*	—
	? *A*	*Fe*	*Ru*	*Ir*	—
		Co, Ni	*Pd*	*Pt*	

Obige Anordnung weicht nicht wesentlich von der gewöhnlichen, z. B. in dem Grundriss von Ostwald auf Seite 35 gegebenen, ab. Nur hat sie den Vorzug, dass sie auch für *H*, *He* und sonstige, etwa zwischen dem Nullpunkt und *Li* einzuschaltende Elemente Platz bietet.

Wie schon oben erwähnt, weichen die Leitstrahlwerte für die verschiedenen Elemente ein und derselben Gruppe in ungleicher Weise von denjenigen Werten ab, die diesen Elementen zukommen müssten, wenn die Periodizität nach π vollständig genau wäre.

Aus dieser Periodizität ergiebt sich die Möglichkeit für die Elemente derselben Horizontalreihe — also der gleichen natürlichen Gruppe

[1]) In dieser Anordnung sind die Elemente *Di*, *Sa*, *Er*, *Tu*, *Yb* wegen der grossen Unsicherheit ihrer Atomgewichtsbestimmung, resp. wegen zweifelhafter Existenz fortgelassen.

— durch Addition, resp. Subtraktion von π, 2π, 3π u. s. w. drei oder vier korrespondierende Leitstrahlwerte zu berechnen, aus diesen das arithmetische Mittel zu nehmen und letzteres mit dem gefundenen (d. h. aus dem thatsächlich gefundenen Atomgewicht abgeleiteten) Leitstrahlwerte zu vergleichen. Beispielsweise ergiebt die Rechnung für die Elemente Sauerstoff, Chrom, Molybdän und Wolfram:

	O	*Cr*	*Mo*	*W*
Leitstrahlen	**4**[1])	7·14159	10·28319	13·42478
	4·09028	**7·23187**	10·37347	13·51506
	3·50967	6·65126	**9·79285**	12·93445
	4·13987	7·28146	10·42306	**13·56465**
Mittel	3·93496	7·07655	10·21814	13·35973
Gefunden	4	7·23187	9·79285	13·56465
Abweichung	— 0·06504	— 0·15532	+ 0·42529	— 0·20492

Die positiven und negativen Abweichungen heben sich, wie aus der Berechnungsart folgt, gegenseitig auf.

In analoger Weise wurde die nachfolgende Tabelle 2 für die mittleren Leitstrahlwerte der Elemente berechnet; nur die Elemente *He*, *Ce*, *Th* und *U* wurden wegen Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmung fortgelassen. Auch das Atomgewicht $H = 1$ musste als willkürlich gewählt bei dieser Rechnung unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 2.

Mittelwerte der Leitstrahlen.

	Na	*Cu*	*Ag*	*Au*
Gefundener Vektor	4·80208	7·95613	10·38897	14·04278
Abweichung	— 0·21698	— 0·22944	+ 0·47932	— 0·03290
Mittelwert des Vektors	4·58510	7·72669	10·86829	14·00988
	Mg	*Zn*	*Cd*	*Hg*
Gefundener Vektor	4·93761	8·09321	10·58772	14·15626
Abweichung	— 0·20630	— 0·22030	+ 0·42678	— 0·00017
Mittelwert des Vektors	4·73131	7·87291	11·01450	14·15609
	Al	*Ga*	*In*	*Tl*
Gefundener Vektor	5·20577	8·36062	10·63843	14·28635
Abweichung	— 0·29536	— 0·30863	+ 0·55516	+ 0·04883
Mittelwert des Vektors	4·91041	8·05199	11·19359	14·33518
	Si	*Ge*	*Sn*	*Pb*
Gefundener Vektor	5·32916	8·50294	10·86737	14·38436
Abweichung	— 0·27060	— 0·30278	+ 0·47439	+ 0·09899
Mittelwert des Vektors	5·05856	8·20016	11·34176	14·48335

[1]) Die durch fetten Druck hervorgehobenen Zahlen sind die aus dem Atomgewicht abgeleiteten Leitstrahlwerte; aus ihnen wurden die übrigen Zahlen der vier Kolumnen durch Addition, resp. Subtraktion von π, 2π, 3π berechnet.

	P	*As*	*Sb*	*Bi*
Gefundener Vektor	5·56803	8·66025	10·96811	14·42220
Abweichung	— 0·37577	— 0·32640	+ 0·50734	+ 0·19484
Mittelwert des Vektors	5·19226	8·33385	11·47545	14·61704
	S	*Se*	*Te*	—
Gefundener Vektor	5·66215	8·89382	11·18034	—
Abweichung	— 0·22498	— 0·31505	+ 0·54002	—
Mittelwert des Vektors	5·43717	8·57877	11·72036	—
	Cl	*Br*	*J*	—
Gefundener Vektor	5·95424	8·94220	11·26321	—
Abweichung	— 0·37595	— 0·22232	+ 0·59827	—
Mittelwert des Vektors	5·57829	8·71988	11·86148	—
	Li[1])	*K*[1])	*Rb*[1])	*Cs*[1])
Gefundener Vektor	2·65141	6·25620	9·24121	11·52822
Abweichung	— 0·05546	— 0·40774	— 0·25115	+ 0·60343
Mittelwert des Vektors	2·70687	5·84846	8·99006	12·13165
	Be	*Ca*	*Sr*	*Ba*
Gefundener Vektor	3·01662	6·32456	9·35414	11·70470
Abweichung	— 0·12901	— 0·29535	— 0·18334	+ 0·60769
Mittelwert des Vektors	2·88761	6·02921	9·17080	12·31239
	B	*Sc*	*Y*	*La*
Gefundener Vektor	3·31813	6·64078	9·41807	11·76860
Abweichung	— 0·24413	— 0·42518	— 0·06088	+ 0·73018
Mittelwert des Vektors	3·07400	6·21560	9·35719	12·49878
	C	*Ti*	*Zr*	—
Gefundener Vektor	3·46410	6·95144	9·52370	—
Abweichung	+ 0·04072	— 0·30503	+ 0·26431	—
Mittelwert des Vektors	3·50482	6·64641	9·78801	—
	N	*V*	*Nb*	*Ta*
Gefundener Vektor	3·74713	7·15542	9·70567	13·49073
Abweichung	+ 0·06522	— 0·20148	+ 0·38987	— 0·25361
Mittelwert des Vektors	3·81235	6·95394	10·09554	13·23712
	O	*Cr*	*Mo*	*W*
Gefundener Vektor	4	7·23187	9·79285	13·56465
Abweichung	— 0·06506	— 0·15532	+ 0·42529	— 0·20492
Mittelwert des Vektors	3·93494	7·07655	10·21814	13·35973
	Fl	*Mn*	*Rh*	*Os*
Gefundener Vektor	4·35890	7·41620	10·14889	13·85640
Abweichung	— 0·12619	— 0·04190	+ 0·36700	— 0·19892
Mittelwert des Vektors	4·23271	7·37430	10·51589	13·65748
	A	*Fe*	*Ru*	*Ir*
Gefundener Vektor	4·46094	7·48331	10·18823	13·89963
Abweichung	— 0·16530	— 0·04608	+ 0·39060	— 0·17921
Mittelwert des Vektors	4·29564	7·43723	10·57883	13·72042
	—	*Co, Ni*	*Pd*	*Pt*
Gefundener Vektor	—	7·68115	10·29533	13·95707
Abweichung	—	— 0·17822	+ 0·34919	— 0·17097
Mittelwert des Vektors	—	7·50293	10·64452	13·78610

[1]) Die Zahlen dieser Horizontalreihe wie auch die sämtlichen folgenden Reihen hätten eigentlich nach ihrer arithmetischen Aufeinanderfolge um eine Kolumne nach links eingerückt werden müssen, was der Raumersparnis wegen unterblieb.

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht zunächst hervor, dass die Abweichungen zwischen den gefundenen (d. h. aus dem Atomgewicht abgeleiteten) und den berechneten mittleren Vektorwerten vom Zirkon bis zum Lanthan, sowie für *Li*, *C*, *N*, *Tl*, *Pb* und *Bi* positiv, für alle übrigen Elemente negativ sind. Ferner ist zu betonen, dass die hier vorgenommene Berechnungsmethode Mittelwerte liefert, deren Abweichung von den thatsächlichen Werten offenbar die zulässige Grenze der Beobachtungsfehler überschreitet. Wäre z. B. der für Silber berechnete Mittelwert 10·86... richtig, so würde als Atomgewicht des Silbers etwa 118·8... (statt 108) zu nehmen sein — eine Zahl, die bei der Genauigkeit gerade dieses Atomgewichts vollkommen unwahrscheinlich ist.

Trotzdem darf die Rechnung, sofern mit ihr nur eine erste Annäherung erreicht werden soll, für diesen Zweck als brauchbar gelten, da die Abweichungen vom Mittel nirgends den Betrag einer vollen Einheit (in Radiusmass) erreichen.

Ausserdem lassen sich nach einer zweiten Methode Mittelwerte für die Vektoren berechnen, die ziemlich genau mit dem oben abgeleiteten (der Tabelle 2) übereinstimmen.

Ordnet man die Elemente nach dem periodischen System in sechszehn Horizontalreihen (s. oben) und macht die Voraussetzung, dass die Vektoren jeder Horizontalreihe sich von denen der vorausgehenden und nächstfolgenden Reihe um denselben Wert — also um $\frac{\pi}{16}$ — unterscheiden, so lassen sich durch fortgesetzte Addition von $\frac{\pi}{16} = 0{\cdot}1963495$ alle möglichen Vektorenwerte[1]) ohne weiteres aufschreiben und mit den nächst übereinstimmenden Werten der Tabelle 2 vergleichen.

Auf diese Weise entsteht folgende Tabelle 3, in der die Werte a jeder Horizontalreihe der früheren Berechnung (in Tabelle 2) entnommen sind, die Werte b dagegen auf die eben angegebene Weise durch fortgesetzte Addition von $\frac{\pi}{16}$ erhalten wurden. Eine besondere Kolumne giebt behufs Beurteilung der Abweichungen die konstanten Differenzen $a - b$ an.

Tabelle 3. Vergleichung der nach zwei verschiedenen Methoden berechneten Vektorenwerte.

	Na	*Cu*	*Ag*	*Au*	Differenz
a.	4·585102	7·726694	10·868288	14·009879	
b.	4·516039	7·657632	10·799225	13·940817	+ 0·069063

[1]) Als Ausgangspunkt der Zählung ist naturgemäss der Leitstrahl 0, π, 2π u. s. w. zu nehmen.

	Mg	*Zn*	*Cd*	*Hg*	
a.	4·731308	7·872902	11·014495	14·156088	
b.	4·712389	7·853982	10·995574	14·137167	+ 0·018919
	Al	*Ga*	*In*	*Tl*	
a.	4·910401	8·051995	11·193589	14·335181	
b.	4·908739	8·050331	11·191924	14·333516	+ 0·001662
	Si	*Ge*	*Sn*	*Pb*	
a.	5·058569	8·200161	11·341755	14·483347	
b.	5·105088	8·246681	11·388273	14·529866	— 0·046519
	P	*As*	*Sb*	*Bi*	
a.	5·192259	8·333852	11·475446	14·617037	
b.	5·301438	8·443030	11·584623	14·726216	— 0·109178
	S	*Se*	*Te*		
a.	5·437177	8·578771	11·720362		
b.	5·497787	8·639380	11·780972		— 0·060618
	Cl	*Br*	*J*		
a.	5·578290	8·719886	11·861477		
b.	5·694137	8·835729	11·977322		— 0·115847
Li	*K*	*Rb*	*Cs*		
a. 2·706871	5·848462	8·990057	12·131649		
b. 2·748893	5·890486	9·032078	12·173672		— 0·042022
Be	*Ca*	*Sr*	*Ba*		
a. 2·887615	6·029208	9·170801	12·312393		
b. 2·945243	6·086836	9·228428	12·370021		— 0·057628
B	*Sc*	*Y*	*La*		
a. 3·074006	6·215599	9·357192	12·498784		
b. 3·141593	6·283185	9·424778	12·566371		— 0·067587
C	*Ti*	*Zr*			
a. 3·504820	6·646414	9·788005			
b. 3·534292[1])	6·675884	9·817477			— 0·029472
N	*Vd*	*Nb*	*Ta*		
a. 3·812347	6·953940	10·095533	13·237125		
b. 3·730641	6·872234	10·013827	13·155419		+ 0·081706
O	*Cr*	*Mo*	*W*		
a. 3·934955	7·076548	10·218141	13·359733		
b. 3·926990	7·068584	10·210176	13·351769		+ 0·007965
Fl	*Mn*	*Rh*	*Os*		
a. 4·232707	7·374300	10·515892	13·657485		
b. 4·123340	7·264933	10·406526	13·548118		+ 0·109367
A	*Fe*	*Ru*	*Ir*		
a. 4·295638	7·437231	10·578825	13·720416		
b. 4·319690	7·461283	10·602875	13·744468		— 0·024052
	Co, Ni	*Pd*	*Pt*		
a. —	7·502922	10·644516	13·786106		
b. 4·319690	7·461283	10·602875	13·744468		+ 0·041639

[1]) Der auf $\pi = 3{\cdot}141593$ folgende Leitstrahl 3·337942 wurde fortgelassen, da die entsprechenden Werte der Tabelle 2 sich näher an den folgenden Leitstrahl 3·534292 anschliessen; auch würden ohne diese Auslassung 17 statt 16 Horizontalreihen anzunehmen sein.

Wie aus der letzten Kolumne ersichtlich, sind die Differenzen in der That ziemlich gering. Es weichen somit die aus den Atomgewichten berechneten Mittelwerte der Vektoren (in Tabelle 2) nur unbedeutend von den rein theoretischen, durch fortgesetzte Addition von $\frac{\pi}{16}$ erhaltenen Vektorwerten ab.

Legt man jetzt die Zahlenwerte b der Tabelle 3 als die der Kurve $r = \varphi$ genau entsprechenden zu grunde, so lässt sich das periodische Gesetz der Vektoren zahlenmässig darstellen, wobei wir den Koordinatenanfang so wählen, dass er mit dem gefundenen Mittelwert des Leitstrahls durch $0, \pi, 2\pi \ldots$ zusammenfällt. Dieser Vektor stimmt ziemlich genau mit dem Leitstrahl für *C*, *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Th* überein, wie die unten[1]) angedeutete Rechnung beweist. Es ergiebt sich ferner ein einfaches Zahlengesetz nur dann, wenn die im Atomgewicht einander sehr nahestehenden Elemente *Fl*, *A* — *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* — *Rh*, *Ru*, *Pd* — *Os*, *Ir*, *Pt* ähnlich wie im bisherigen periodischen System ein und derselben Stufe (also der nämlichen Leitstrahlrichtung) zugerechnet werden. Unter diesen Voraussetzungen nimmt das periodische Gesetz folgende arithmetische Form an (s. Tab. 4):

Diese Tabelle stellt das periodische Wachsen der Vektoren (resp. der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten) um $\frac{\pi}{16}$ und Vielfache von $\frac{\pi}{16}$ dar. Im Hinblick auf das bisherige periodische System ergiebt sich:

1. Die Vektoren derselben Horizontalreihe — beispielsweise von *Na*, *Cu*, *Ag*, *Au* — und also derselben natürlichen Familie von Elementen wachsen um π (grosse Periode).

2. Die Vektoren derjenigen Elemente, die derselben natürlichen Hauptreihe, aber nicht der gleichen natürlichen Familie angehören — wie z. B. *Na*, *Cu*, *Ag*, *Au* einerseits, *Li*, *K*, *Rb*, *Cs* andererseits — unterscheiden sich um $\frac{\pi}{2}$ (kleine Periode).

[1]) In gleicher Weise wie bei Berechnung der Tabelle 2 ergiebt sich für *C*, *Ti*, *Zr* und die früher unberücksichtigt gebliebenen Elemente *Ce* und *Th*:

	C	*Ti*	*Zr*	*Ce*	*Th*
Gefund. Vektor	3·464101	6·951440	9·523697	11·840580	15·244670
Abweichung	— 0·342389	— 0·688136	— 0·118800	+ 0·705910	+ 0·443410
Mittlerer Vektor	3·121712	6·263304	9·404897	12·546490	15·688080

Die Abweichung gegen $\pi, 2\pi \ldots$ beträgt also nur + 0·019881.

Tabelle 4. Zahlengesetz der Vektoren.

	$\frac{5\pi}{16}$	$+\pi$	*Na* $+\pi$	*Cu* $+\pi$	*Ag* $+\pi$	*Au*
		$H = 1 \ldots$	4·123340	7·264933	10·406526	13·548118
	$\frac{6\pi}{16}$		*Mg*	*Zn*	*Cd*	*Hg*
			4·319690	7·461283	10·602875	13·744468
	$\frac{7\pi}{16}$		*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
		$He = 1{\cdot}44 \ldots ?$	4·516039	7·657631	10·799224	13·940817
$\frac{\pi}{2} =$	$\frac{8\pi}{16}$		*Si*	*Ge*	*Sn*	*Pb*
			4·712389	7·853982	10·995574	14·137166
	$\frac{9\pi}{16}$		*P*	*As*	*Sb*	*Bi*
			4·908739	8·050332	11·191924	14·333516
	$\frac{10\pi}{16}$		*S*	*Se*	*Te*	
			5·105088	8·246680	11·388273	
	$\frac{11\pi}{16}$		*Cl*	*Br*	*J*	
			5·301438	8·443030	11·584623	
	$\frac{12\pi}{16}$		×	×	×	
			5·497787	8·639379	11·780972	
	$\frac{13\pi}{16}$	*Li*	*K*	*Rb*	*Cs*	
		2·552544	5·694137	8·835729	11·977322	
	$\frac{14\pi}{16}$	*Be*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	
		2·748894	5·890486	9·032079	12·173672	
	$\frac{15\pi}{16}$	*B*	*Sc*	*Y*	*La* — ?	
		2·954243	6·086836	9·228428	12·370021	
		C	*Ti*	*Zr*	*Ce* — ?	*Th*?
0 —	π	3·141593	6·283185	9·424778	12·566370	15·707963
$\frac{\pi}{16}$ —	$\frac{17\pi}{16}$	*N*	*V*	*Nb*	*Ta*?	
		3·337942	6·479535	9·621127	12·762720	
$\frac{2\pi}{16}$ —	$\frac{18\pi}{16}$	*O*	*Cr*	*Mo*	*W*	*U*?
		3·534292	6·675884	9·817477	12·959065	16·100662
$\frac{3\pi}{16}$ —	$\frac{19\pi}{16}$	*Fl, A*	*Mn, Fe, Co, Ni*	*Rh, Ru, Pd*	*Os, Ir, Pt*	
		3·730641	6·872233	10·013827	13·155419	
		×	×	×	×	
$\frac{4\pi}{16}$ —	$\frac{20\pi}{16}$	3·926991	7·068583	10·210176	13·351769	
		. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
		(*Na*	*Cu*	*Ag*	*Au*)	

Weiter ist zu beachten, dass sowohl auf die Halogengruppe *Cl*, *Br*, *J*, als auf die von ihr den Vektorenwerten nach um $\frac{\pi}{2}$ abstehende Gruppe *Fl*, *A* — *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* — *Rh*, *Ru*, *Pd* — *Os*, *Ir*, *Pt* eine Lücke (in der Tabelle durch × bezeichnet) folgt, deren Leitstrahlen unbesetzt bleiben. Es fallen somit auf jedes Vorschreiten um $\frac{\pi}{2}$ sieben Elemente (resp. bei Doppel- oder Tripelelementen sieben Stufen) und eine Lücke, wodurch die der letzteren am nächsten stehenden Anfangs- und Schlussglieder eine besonders ausgezeichnete Stellung erhalten. Der

Horizontalreihe des *Na—Cu—Ag—Au* scheint auch der Wasserstoff anzugehören, da der Vektor 1 in die Richtung 4·141593 (statt 4·123340) fallen müsste. Das Helium erhält dem Vektorwerte 1·44... nach einen provisorischen Platz in der Reihe des *Al*, das Argon steht auf derselben Stufe mit den Platinmetallen. Auch die früher unberücksichtigt gebliebenen Elemente *Ce*, *Th* und *U* wurden entsprechend der ihnen im bisherigen periodischen System gegebenen Stellung eingefügt. Über die Elemente, deren Atomgewicht zwischen dem des *La* und *W* liegt, wie *Pr*, *Nd*, *Sa*, *Er*, *Tu* und *Yb* kann erst nach vollständig gesicherter Atomgewichtsbestimmung derselben geurteilt werden. Möglicherweise fallen ihre Vektoren mit andern, schon besetzten Leitstrahlen (ähnlich wie in der Platinreihe) zusammen oder füllen noch vorhandene Lücken des Systems aus. Vorläufig bleiben sie am besten ganz unberücksichtigt.

Die Werte der Tabelle 4 bilden ein festliegendes, radiales Koordinatennetz, auf dessen 16 Leitstrahlrichtungen die Vektoren sämtlicher bekannter oder noch zu entdeckender Elemente bezogen werden können. Auf die sich dabei ergebenden positiven oder negativen Abweichungen haben naturgemäss nicht nur die Einzelfehler jeder Atomgewichtsbestimmung, sondern auch systematische Fehler dieser Bestimmungsmethoden überhaupt Einfluss. Ausserdem sind jedenfalls gewisse Differenzen vorhanden, um welche die wahren (d. h. dem vollkommen fehlerfrei bestimmten Atomgewicht entsprechenden) Einzelwerte der Vektoren von den in der Tabelle 4 angenommenen Zahlen abweichen. Eine Trennung dieser beiden Gruppen von Abweichungen erscheint vorläufig unausführbar. Spätere Untersuchungen werden vielleicht auch in dieser Beziehung Aufklärung schaffen. Immerhin glaube ich in der Übereinstimmung meiner Rechnungsergebnisse mit dem periodischen System eine Gewähr dafür erblicken zu dürfen, dass der von mir eingeschlagene Weg der Annäherung kein ganz aussichtsloser ist. Auch ist schliesslich darauf hinzuweisen, dass die Ausgangsgleichung $A = r\varphi$ eine naheliegende, physikalische Bedeutung hat, wenn wir r als Masszahl einer Masse und φ als Beschleunigung auffassen. Hiermit erhält die ganze Betrachtungsweise eine tiefere, das Atom mit Bewegungsvorgängen verknüpfende Begründung, die allerdings noch der theoretischen Durcharbeitung entbehrt. Aus diesem Grunde habe ich das Verfahren nur als eine graphische Darstellung des periodischen Systems bezeichnet.

Berlin, April 1897.

Ueber den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen.

Von

A. Bogojawlensky und **G. Tammann.**

In einer früheren Abhandlung[1]) hat der eine von uns auf den Unterschied in der Wirkung des Drucks auf das Leitvermögen schwacher und starker Säuren hingewiesen und darauf aufmerksam gemacht, dass der Einfluss des Drucks auf die Geschwindigkeit einer Reaktion, die durch starke Säuren veranlasst wird, kleiner sein muss als der Einfluss, den der Druck auf die Geschwindigkeit einer Reaktion, veranlasst durch eine schwache Säure, ausübt.

Im folgenden sollen einige Versuche, die behufs Nachweises dieses Unterschiedes angestellt wurden, mitgeteilt werden und eine kurze Übersicht des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse betreffs des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen gegeben werden.

Sind m_1 und m_2 die Mengen der beiden aufeinander wirkenden Stoffe und m_1' und m_2' die aktiven Mengen derselben; γ eine Konstante und ϱ die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist

$$\varrho = \gamma m_1' m_2'. \qquad (1)$$

Für einen Elektrolyten kann m_1' bei Kenntnis des Dissociationsgrades α berechnet werden: $m_1' = \alpha m_1$. Wie bei einem Elektrolyten die aktive Menge desselben mit der Gesamtmenge nicht identisch ist, so ist auch die aktive Menge eines Nichtelektrolyten mit seiner Gesamtmenge nicht identisch, dieselbe ist nach Arrhenius[2]) nur ein sehr geringer Bruchteil der gesamten Menge. Dieser kleine Bruchteil ist beim Rohrzucker proportional der Gesamtmenge desselben und unabhängig von der Menge des zugesetzten Elektrolyten.

Um zu erfahren, von welchen Grössen der Druckeinfluss auf ϱ abhängt, haben wir (1) nach p zu differentiieren:

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 725 (1895). [2]) Diese Zeitschr. **4**, 96 (1889).

$$\frac{d\varrho}{dp} = \gamma\left(m_2' \frac{dm_1'}{dp} + m_1' \frac{dm_2'}{dp}\right). \quad (2)$$

Ist die Volumenänderung Δv des Systems beim Übergange einer g-Mol. der inaktiven Stoffe in die aktive Modifikation bekannt, so kann mit Hilfe der Gleichung von Planck[1]) der Einfluss des Drucks auf die Konstante c in der für die Reaktion gültigen Gleichung des Massenwirkungsgesetzes bestimmt werden:

$$\frac{d \log_{nat} c}{dp} = -\frac{\Delta v}{1000 RT}. \quad (3)$$

Nach Ermittelung des Druckeinflusses auf die Konstanten c_1 und c_2 kann mit Hilfe der betreffenden Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes $\frac{dm_1'}{dp}$ und $\frac{dm_2'}{dp}$ berechnet werden.

Für einen binären Elektrolyten kann diese Rechnung durchgeführt werden. Bei den Nichtelektrolyten fehlt nun vor allem die Kenntnis der Δv, und häufig auch die der Gleichung, nach der die Umwandlung in die aktive Modifikation vor sich geht. Da Δv für die Nichtelektrolyten sogar seinem Vorzeichen nach nicht bekannt ist, so kann $\frac{d\varrho}{dp}$ sowohl positiv als auch negativ sein[2]).

Für einen binären Elekrolyten gilt die Massenwirkungsgleichung $m_1 = c_1 m_1'^2$. Bezeichnet v das Volumen, in dem 1 g-Mol. des Elektrolyten gelöst ist, und α den Dissociationsgrad des Elektrolyten, so gilt bekanntlich $\alpha = \frac{c_1 v}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{c_1 v}} - 1\right)$. Setzt man hier das eine Mal für c_1 dessen Wert beim Drucke $p = 0$, das andere Mal dessen Wert beim Drucke Δp, so erhält man die Differenz der beiden α-Werte $\Delta\alpha$. Ist $\Delta\alpha$ nicht zu gross genommen, so gilt $\frac{1}{m_1'} \frac{dm_1'}{dp} = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta\alpha}{\Delta p}$.

Für eine Steigerung des Druckes von $p = 1$ bis $p = 500$ wurde der prozentische Druckeinfluss auf die aktive Menge des Elektrolyten $\frac{100}{\alpha} \frac{\Delta\alpha_1}{\Delta p} - 100$ für verschiedene Werte von m_1 und c_1 unter der Annahme, dass bei der Dissociation eines g-Mol. des Elektrolyten eine Kontraktion von 10 ccm, unabhängig von der Konzentration, eintritt, berechnet.

---

[1]) Wied. Ann. **32**, 495 (1887).

[2]) Rothmund, Diese Zeitschr. **20**, 168 (1896).

Tabelle 1.

c	$v = 1000000$	100000	10000	1000	100	10	1
0·00001	1·5	2·8	9·2	10·4	10·9	10·9	11·0
0·0001	0·3	1·5	2·8	9·2	10·4	10·9	10·9
0·001		0·3	1·5	2·8	9·2	10·4	10·9
0·01			0·3	1·5	2·8	9·2	10·4
0·1				0·3	1·5	2·8	9·2
1					0·3	1·5	2·8
10						0·3	1·5

Setzen wir für Nichtelektrolyte, wie für Elektrolyte in erster Annäherung voraus, dass Δv auch bei ihnen unabhängig von der Konzentration ist, so wird auch der Einfluss des Drucks auf die Konstante in der Massenwirkungsgleichung für die Umwandlung der inaktiven in die aktive Modifikation des Nichtelektrolyten unabhängig von der Konzentration. Gilt ferner wie beim Rohrzucker die Massenwirkungsgleichung $m_2' = c_2 m_2$ und ist $\alpha_2 = \frac{m_2'}{m_2}$, so ist $\frac{\Delta c_2}{\Delta p} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$, oder da $\frac{\Delta m_2'}{\Delta p} = m_2 \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$, folglich ist $\frac{d m_2'}{d p}$, der Einfluss des Drucks auf die aktive Menge des Nichtelektrolyten, proportional der Gesamt-Konzentration des Nichtelektrolyten.

Gehen wir nun zur Diskussion des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Menge beider aufeinander wirkenden Stoffe, der Temperatur und der chemischen Natur der wirkenden Elektrolyte, über.

1. Wenn die Menge des Nichtelektrolyten konstant und die des vollständig dissociierten Elektrolyten veränderlich ist, so ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, $\frac{d m_1'}{d p} = 0$, folglich $\frac{d \varrho}{d p} = m_1' \frac{d m_2'}{d p}$, da die aktive Menge des Nichtelektrolyten bei konstanter Konzentration der Nichtelektrolyten konstant ist, so ist auch $\frac{d m_2'}{d p}$ unabhängig von der Konzentration. Dann folgt, dass $\frac{1}{m_1'} \frac{d \varrho}{d p}$ von der Konzentration unabhängig ist. Für verdünnte Lösungen stark dissociierter Elektrolyte ist ϱ proportional der aktiven Menge des Elektrolyten m_1' oder der Gesamtmenge derselben. Daher ergiebt sich, dass in solchen Fällen der prozentische Druckeinfluss $\frac{1}{\varrho} \frac{\Delta \varrho}{\Delta p}$ unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten ist. In der That fand O. Stern[1]), dass bei der Wirkung

[1]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

von Salzsäure auf Rohrzucker der prozentische Druckeinfluss bei Änderung der Salzsäure-Menge von 0·01 bis 0·5 g-Mol. nur von —5·5· bis —7·3% sich ändert. Bei weiterer Steigerung der Salzsäurekonzentration gilt die Unabhängigkeit des prozentischen Druckeinflusses von der Konzentration der Salzsäure nicht. Aus mehreren Gründen wäre eine Abnahme des absoluten Wertes derselben zu erwarten, derselbe nimmt aber steigende negative Werte aus unbekannten Gründen an.

Für sehr wenig dissociierte Elektrolyte kommt man, wenn die Menge des Nichtelektrolyten konstant und die des schwachen Elektrolyten variabel ist, zu demselben Resultat wie bei den starken Elektrolyten. Auch hier müsste der prozentische Druckeinfluss bei kleinen Konzentrationen der Elektrolyten unabhängig von der Konzentration sein. O. Stern hat die Inversionsgeschwindigkeit der Essigsäure für zwei Konzentrationen desselben 0·5 und 4·79 g-Mol. pro Liter untersucht. Schon die kleinere Konzentration liegt an der Grenze des Gültigkeitsgebiets unserer Regel. Auch hier tritt bei höheren Konzentrationen, zum Teil aus unbekannten Gründen, eine Abnahme des positiven Druckeinflusses ein.

2. Ist der Elektrolyt stark dissociiert, seine Menge konstant, und wechselt die Menge des Nichtelektrolyten, so wird $\frac{dm_1'}{dp} = 0$, und da m_1' und $\frac{1}{m_2}\frac{dm_2'}{dp}$ unabhängig von der Konzentration sind, so ergiebt sich aus (2), dass $\frac{d\varrho}{dp}$, der Druckeinfluss auf die absolute Inversionsgeschwindigkeit proportional der Zuckerkonzentration, oder dass der Druckeinfluss auf die Inversionskonstante des Rohrzuckers unabhängig von der Zuckerkonzentration ist. In der That fand O. Stern, dass bei einer Drucksteigerung um 500 Atm. bei der Wirkung von 0·5 g-Mol. Salzsäure auf Rohrzuckermengen von 52 g, 105 g und 234 g im Liter der Druckeinfluss auf die Inversionskonstante 7·94, 9·20 und 9·58 betrug.

Dasselbe ergiebt sich aus (2) für den Fall, dass auf wechselnde Mengen Rohrzucker dieselbe Menge einer schwachen Säure wirkt. Auch hier soll der Druckeinfluss auf die Inversionskonstante unabhängig von der Konzentration des Zuckers sein. Beispiele für diesen Fall sind nicht bekannt.

Es hat sich also in Übereinstimmung mit der Erfahrung herausgestellt, dass der Druckeinfluss auf die Inversionskonstante des Rohrzuckers bei starken und schwachen Säuren proportional der Menge der Säure und unabhängig von der Menge des Zuckers ist. Doch gilt der erste Satz höchstens bis zu einer Säurekonzentration von 0·5 g-Mol. pro Liter.

Bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen auf, deren Gründe unbekannt sind. Der zweite Satz hat angenäherte Gültigkeit jedenfalls bis zu 20% Rohrzucker und wohl noch darüber hinaus.

Beide Sätze sind aber nur Annäherungsregeln, da die Voraussetzung, dass die Volumenänderungen, sowohl bei der Dissociation der Elektrolyte als auch bei der Umwandlung des inaktiven in aktiven Rohrzucker, unabhängig von der Konzentration sind, nicht erfüllt sind. Dieselben müssen mit der Konzentration abnehmen.

3. Da Δv bei der Dissociation oder anderen Reaktionen in wässeriger Lösung mit der Temperatur bis 50° abnimmt[1]), so muss auch $\frac{d^2\varrho}{dp\,dT}$ für wässerige Lösungen negativ sein. Dagegen wird der Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in anderen Lösungsmitteln als Wasser mit der Temperatur zu- oder abnehmen können, weil hier Δv mit der Temperatur zunimmt, das Verhältnis $\frac{\Delta v}{T}$ mit steigender Temperatur zu- oder abnehmen kann. Den grössten negativen Temperaturkoëffizienten des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat man bei wässerigen Lösungen zu erwarten.

O. Stern fand, dass der prozentische Einfluss auf die Inversionskonstante des Rohrzuckers bei folgenden Säuren durch Temperatursteigerung von 15° auf 26° sich in Prozenten des Einflusses bei 15° in folgender Weise ändert.

Salzsäure	+ 2%
Schwefelsäure	+ 20
Oxalsäure	— 50
Phosphorsäure	— 19
Essigsäure	— 30
im Mittel also um	— 15%

Da der absolute Wert von Δv bei der Temperatursteigerung von 15° auf 20° um 3% abnimmt, so nimmt $\frac{\Delta v}{T}$ bei dieser Temperatursteigerung um 7% ab. Dementsprechend muss der absolute Wert von $\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta\varrho}{\Delta p}$ für jene Temperatursteigerung bei starken Säuren um 7%, bei schwachen um 7—4% abnehmen. Als Mittelwert wurde die Abnahme von $\frac{1}{\varrho}\frac{\Delta\varrho}{\Delta p}$ 15% gefunden.

4. Von grösserem Interesse ist die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Natur des wirksamen Elektrolyten. Wirkt auf einen sich unter

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 143.

dem Einfluss von Säuren umwandelnden Stoff das eine Mal ein stark, das andere Mal ein schwach dissociierter Elektrolyt, so wird der prozentische Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit das erste Mal proportional sein der durch Druckzunahme veranlassten Zunahme der aktiven Menge des sich umwandelnden Stoffes, da die aktive Menge eines stark dissociierten Elektrolyten, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, durch Drucksteigerung keine Änderung erleiden kann. Wirkt dagegen eine wenig dissociierte Säure, so wird der Druckeinfluss aus zwei Gliedern bestehen, erstens aus einem, welches proportional ist dem Druckeinfluss auf die Änderung der aktiven Menge des Nichtelektrolyten, also dem Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, veranlasst durch eine starke Säure, gleich ist, und zweitens aus einem solchen, welches proportional ist der Druckzunahme der aktiven Menge der schwachen Säure. Subtrahiert man von dem prozentischen Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der durch eine wenig dissociierte Säure getriebenen Reaktion denjenigen auf dieselbe Reaktion, veranlasst durch eine vollständig dissociierte Säure, so erhält man den prozentischen Einfluss des Drucks auf die aktive oder dissociierte Menge der schwachen Säure. Letzterer kann auch in der anfangs beschriebenen Weise berechnet werden, wenn Δv bekannt ist.

O. Stern fand den prozentischen Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit von 0·5 g-Mol. Essigsäure auf 234 g Rohrzucker im Liter bei 15° zu $+ 11{\cdot}2\,\%$, und den von 0·01 g-Mol. Salzsäure unter denselben Bedingungen zu $- 5{\cdot}4\,\%$. Da der Druckeinfluss auf die Dissociation der Salzsäure bei dieser Konzentration ($c = 3.5$) gleich null ist (Tabelle 1), so ist der Druckeinfluss auf den Dissociationsgrad der Essigsäure gleich $+ 11{\cdot}2 + 5.4 = 16{\cdot}6\,\%$. Dagegen berechnet sich direkt mit Hilfe der Formel (2) und der Kontraktion bei der Dissociation eines g-Mol. Essigsäure $\Delta v = - 10{\cdot}4$ ccm[1]) der Druckeinfluss auf den Dissociationsgrad der Essigsäure zu $11{\cdot}0\,\%$ (siehe Tabelle 1). Giebt man einen Fehler der Inversionskonstanten von $2\,\%$ zu, so fällt die

[1]) Die Volumänderung bei der Dissociation der Essigsäure in einer 0·2 g-Mol. Essigsäure pro Liter enthaltenden Lösung ist gleich dem Molekularvolumen derselben in der Lösung 51·16 minus dem Molekularvolumen der vollständig dissociierten Essigsäure, welches sich nach Nernst (Theoretische Chemie S. 318) ergiebt, wenn man von den Molekularvolumina des Natriumacetats 39·65 und der Salzsäure 18·04 das des Chlornatriums 16·80 abzieht. Hiernach ergiebt sich der gesuchte Wert zu 10·3 ccm bei 18°. Jene Molekularvolumina sind der Tabelle 7 von Kohlrausch (Wied. Ann. **53**, 39) entnommen. Der Wert für Natriumacetat stammt aus einer noch nicht publizierten Versuchsreihe des Herrn cand. chem. N. Seligson.

Differenz der beiden auf verschiedenen Wegen berechneten Druckeinflüsse auf den Dissociationsgrad der Essigsäure in die Fehlergrenzen des aus den Reaktionsgeschwindigkeiten abgeleiteten Druckeinflusses.

5. Ein ähnliches Resultat wurde von uns bei der Untersuchung des Druckeinflusses auf die Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats unter dem Einfluss von Salzsäure und Essigsäure erhalten. Es wurden Lösungen von Methylacetat und Salzsäure oder Essigsäure bei der Temperatur 0° bereitet. Nachdem die Lösungen, deren Gehalt nach gewissen Zeiten ϑ bei gewöhnlichem Druck bestimmt werden sollte, in zugeschmolzenen Glasröhren verteilt worden waren, und der Teil der Lösung, welcher dem Druck von 500 Atm. ausgesetzt werden sollte, in ein geeignetes Glasgefäss mit Quecksilberabschluss gebracht worden war, wurden alle Gefässe in ein gemeinsames Bad gebracht, in dem einen der Druck von 500 Atm. hergestellt und darauf durch Zugiessen von Wasser von 38° alles mit einem Mal auf die Versuchstemperatur gehoben. Die folgende Tabelle enthält die Zeit ϑ in Minuten, $a+x$ die zur Neutralisation von je 5 ccm der Reaktionsflüssigkeit verbrauchten Kubikcentimeter Barytwasser, und $b-x$ die Menge des zur Zeit ϑ noch vorhandenen verseifbaren Esters, in denselben Einheiten wie $a+x$ angegeben.

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·2 g-Mol. Chlorwasserstoffsäure im Liter.

$t = 30{\cdot}46° - 30{\cdot}50°$.

	ϑ	$a+x$	$b-x$	$\frac{1}{\vartheta-\vartheta_1}\log\frac{b'}{b'-x}=c$	Erhöhung der Konstante c
$p=1$	0	34·65	26·20		23%
	92	38·35	22·50		
	447	51·77	9·08	0·00111	
	502	52·87	7·98	0·00110	
$p=500$	515	54·78	6·07	0·00135	

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·2 g-Mol. Chlorwasserstoffsäure im Liter.

$t = 30{\cdot}40° - 30{\cdot}50°$.

$p=1$	0	34·63	26·20		21%
	60	38·80	22·03		
	120	41·90	18·93	0·00100	
	180	44·45	16·38	0·00108	
	240	47·00	13·83	0·00112	
	300	48·72	12·11	0·00108	
	360	50·50	10·33	0·00110	
$p=500$	392	52·85	7·98	0·00133	

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·175 g-Mol. Essigsäure im Liter.
$t = 30·70° - 30·50°$.

	ϑ	$a+x$	$b-x$	$\frac{1}{\vartheta}\log\frac{b}{a}\frac{(a+x)}{(b-x)}$	Erhöhung der Konstante c
$p=1$	0	30·26	26·20		37%
	1095	30·77	25·69	0·0000144	
	1680	31·01	25·45	0·0000138	
$p=500$	1695	31·32	25·14	0·0000194	37%

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·173 g-Mol. Essigsäure im Liter.
$t = 30·20° - 30·51°$.

$p=1$	0	29·90	26·20		35%
	2875	31·28	24·82	0·0000145	
$p=500$	2930	31·80	24·30	0·0000203	

Hieraus ergiebt sich, dass durch die Druckerhöhung um 500 Atm. die Geschwindigkeit der Katalyse des Methylacetats durch Essigsäure um 14% stärker erhöht wird als die derselben Katalyse durch Salzsäure. Aus der Tabelle 1 ergiebt sich, dass der Dissociationsgrad der Essigsäure bei einer Drucksteigerung von 500 Atm. um 11% zunimmt (Dissociationskonstante der Essigsäure 0·000018), während der einer 0·2 normalen Salzsäure um 2% zunimmt, entsprechend der Dissociationskonstante 2 für 0·2 g-Mol. Salzsäure. Demnach würde der Unterschied des Druckeinflusses auf die aktive, dissociierte Menge der beiden Säuren 9% betragen, während aus den Reaktionsgeschwindigkeiten 14% gefunden wurden.

Bei der Berechnung obiger Versuche wurde angenommen, dass die im Gleichgewichtszustande restierende Menge des Esters unabhängig vom Druck und der Natur der Säure ist; dass also die Grösse b für alle Versuche dieselbe ist. Das konnte aber nur dann der Fall sein, wenn bei der Katalyse des Methylacetats keine Volumenänderung vor sich geht. Werden 0·2 g-Mol. Methylacetat durch 0·2 g-Mol. *HCl*, gelöst in 1 Liter, katalysiert, so tritt eine Kontraktion von 0·23 ccm ein. Bei der Inversion von 200 g Rohrzucker durch 0·2 g-Mol. *HCl*, gelöst in 1 Liter, tritt eine Kontraktion von 4·58 ccm ein. Hieraus ersieht man, dass diese der Beobachtung zugängliche Volumenänderung mit der beim Übergange des inaktiven Rohrzuckers und Methylacetats in ihre aktiven Formen nicht identisch sein kann, und zweitens, dass der Druckeinfluss von 500 Atm. auf die Menge des im Gleichgewichtszustande vorhandenen Esters nicht mehr als — 2% betragen kann. Jene Abweichung zwischen der Rechnung und Beobachtung kann also nicht durch Unsicherheit in der Annahme des Endwerts b bedingt sein, sondern ihre Erklärung ist in den sonstigen Fehlerquellen zu suchen.

6. Grösser als in den vorigen Fällen muss der Unterschied des Druckeinflusses auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch Kalilauge und Ammoniak sein, da das Δv bei der Dissociation des Ammoniaks grösser ist als das bei der Dissociation der Essigsäure. Dieses Δv ist gleich dem Molekularvolumen von $NH_3 + H_2O$ 42·76 minus dem von NH_4Cl 36·68 und dem von KOH 5·51 plus dem von KCl 26·30 = 26·9 ccm Kontraktion bei der Dissociation von $NH_3 + H_2O$ in NH_4 und OH. Diesem Werte von Δv würde ein Druckeinfluss auf die aktive Menge des Ammoniaks, dessen Dissociationskonstante gleich der der Essigsäure ist, von 32% entsprechen. Die Verseifung des Methylacetats durch Natronlauge geht auch bei 0° so schnell vor sich, dass die Reaktion in der Zeit, welche bei den Manipulationen zur Drucksteigerung verstreicht, schon zum grössten Teil vollzogen ist. In Ermangelung der Kenntnis des Druckeinflusses auf die Verseifungsgeschwindigkeit einer starken Base kann man den prozentischen Druckeinfluss auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem auf die Katalyse desselben Esters durch eine starke Säure setzen, da sowohl hier wie dort der Druckeinfluss allein von dem auf die aktive Menge des Esters abhängt. Letzterer betrug 22%, daraus würde für den prozentischen Druckeinfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit des NH_3 54% folgen, während im Mittel 44% gefunden wurden. Die Beschreibung folgender Versuche wird zeigen, dass der beobachtete Druckeinfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Ammoniaks so unsicher ist, dass jene Differenz von 10% noch innerhalb der Fehler, mit denen die Bestimmungen behaftet sind, fällt.

Bei den Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wurden die Ester und Ammoniak enthaltenden Lösungen in zwei Widerstandsgefässe fast gleicher Kapazität gebracht, von denen das eine, wie in dieser Zeitschr. **20**, p. 10 beschrieben, in den Stahlcylinder einer Cailletetpumpe montiert wurde. Das andere Gefäss wurde in das grosse Wasserbad, in welchem auch der Stahlcylinder stand, versenkt. Beide wurden mit der Kohlrauschschen Brückenwalze verbunden und in der bekannten Weise nach Kohlrausch alle 5 Minuten nach kurzem Stromschluss der Widerstand beider Lösungen bestimmt. Da anfangs der Widerstand der Lösungen sehr gross ist, so fällt derselbe entsprechend der Bildung von Ammoniumacetat rapid, um hernach immer langsamer zu fallen. Trotz der Genauigkeit, mit der die Bestimmungen des Widerstandes und der Zeit ausgeführt wurden, erhielten wir anfangs sehr unregelmässige Kurven. Ein Einfluss einer Menge von 50 g Platinschwamm auf die Geschwindigkeit der Reaktion, die durch Titration ver-

folgt wurde, war nicht nachzuweisen. Nachdem die Innenwände der Widerstandsgefässe von Glas mit Paraffin bedeckt und die platinierten Elektroden durch nicht platinierte ersetzt worden waren, wurden jene Unregelmässigkeiten im Reaktionsverlauf erheblich geringer, übertrafen jedoch auch jetzt noch bedeutend die aus den Zeit- und Widerstandsbestimmungen folgenden Fehler.

Die Geschwindigkeit der Verseifung kann sehr angenähert proportional der Widerstandsabnahme mit der Zeit $\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$ gesetzt werden. Während der Reaktion geht durch Bildung von Ammoniumacetat die elektrolytische Dissociation des Ammoniaks stark zurück, dadurch wird die Menge der wirksamen Hydroxylionen mit der Zeit schnell verringert, und infolgedessen muss, wie Arrhenius[1]) gezeigt hat, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit der Zeit stark abnehmen. Aus diesem Grunde werden wir beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten unter verschiedenen Drucken etwas anders als früher verfahren und den Vergleich der Geschwindigkeiten $\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$ bei gleichen Mengen von Ammoniumacetat vornehmen. Da der Druckeinfluss von 500 Atm. auf die Leitfähigkeit eines stark dissociierten Elektrolyten bei $15° + 5\%$ beträgt, so müssen die Werte $\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$ nicht für gleiche Widerstände, sondern für Widerstände der unter 500 Atm. Druck stehenden Lösung, welche um 5% grösser sind, als die der Lösung unter gewöhnlichem Druck, aufgesucht werden. Nachdem die Widerstände der Lösungen unter 500 Atm. mit 1·05 multipliziert waren, wurden sie und die der Lösungen unter 1 Atm. in ihrer Abhängigkeit von der Zeit in Minuten graphisch dargestellt und zu den von 100 zu 100 Einheiten verschiedenen Widerständen die zugehörigen Zeiten aufgesucht. Aus diesen Daten wurde $\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$ und das Verhältnis der $\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$-Werte bei 1 und 500 Atm. Druck berechnet.

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·2 g-Mol. NH_3.
$t = 13{\cdot}50_0$.

	$p = 1$		$p = 500$		
w	ϑ	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$	ϑ	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}_{p=500} \Big/ \frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}_{p=1}$
1700	8·8	13·9	3·2	26·3	1·90
1600	16·0	18·5	7·0	15·6	0·84
1500	21·4	9·8	13·4	17·9	1·82
1400	31·6		19·0		

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 289 (1888).

w	ϑ	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$	ϑ	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}$	$\frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}_{p=500} \Big/ \frac{\Delta w}{\Delta \vartheta}_{p=1}$
		8·2		15·6	1·91
1300	43·8		25·4		
		6·4		11·1	1·73
1200	59·4		34·4		
		10·7		7·9	0·76
1100	69·0		47·0		
		3·4		4·8	1·38
1000	98·0		68·0		
		2·4		3·4	1·46
900	140·4		97·0		
					1·47

0·2 g-Mol. Methylacetat + 0·2 g-Mol. NH_3.
$t = 14{\cdot}40$.

1500	12·0		4·6		
		11·2		16·7	1·47
1400	20·8		10·6		
		7·9		14·3	1·80
1300	33·4		17·6		
		6·2		11·1	1·78
1200	49·4		26·6		
		5·1		6·8	1·33
1100	69·0		47·4		
		3·4		5·0	1·45
1000	98·0		67·4		
		2·4		3·3	1·40
900	140·4		97·6		
		3·4		2·7	0·81
800	170·0		134·0		
					1·40

Diese Untersuchung hat die Folgerung, dass der Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer schwachen Säure oder Base grösser ist als auf die einer starken Säure oder Base, bestätigt. Hiermit in Parallele steht, wie früher (diese Zeitschr. **17**, 725) gezeigt wurde, die Thatsache, dass der Druckeinfluss auf das Leitvermögen wenig dissociierter Elektrolyte grösser ist als der auf einen vollständig dissociierten Elektrolyten.

Bei steigendem Druck ändert sich die Avidität einer verdünnten starken Säure nur durch den Anwachs ihrer Konzentration, entsprechend der Verringerung ihres Volumens, die einer schwachen Säure nimmt aber ausser diesem Grunde noch um ca. 10% pro 500 Atm. Druckerhöhung zu, so dass die Essigsäure bei 5000 Atm. etwa doppelt so stark wäre als bei gewöhnlichem Druck.

Beim Ammoniak nimmt die Avidität noch schneller zu, so dass zu einer Steigerung derselben aufs Doppelte ein Druckzuwachs von 2000 Atm. genügen würde.

Der Anwachs der Avidität mit steigendem Druck geht aber, da Δv mit steigendem Druck abnimmt, und da der Einfluss des Drucks mit steigendem Dissociationsgrad auf denselben abnimmt, mit abnehmender Geschwindigkeit vor sich. Diejenigen Drucke, bei welchen alle Säuren und Basen gleich stark würden, 50000 Atm., sind so hoch, dass wir aus unserem geringen Erfahrungsgebiet auf jenes der uns unbekannten sehr hohen Drucke nicht extrapolieren dürfen.

Rückführung der Valenz auf die Wirkung anziehender und abstossender Kräfte und einer Reibung im Aether.

Von

Friedrich Rösch.

1. **Grundsatz.** Da ohne die Wirkung abstossender Kräfte zwei sich anziehende Atome nur zur Ruhe kommen könnten, wenn sie sich berühren, so müssen wir, da eine Berührung wohl nur beim absoluten Nullpunkte der Temperatur stattfindet, solche abstossende Kräfte annehmen. Damit diese Kraft eine eindeutige Funktion des Ortes ist und mit abnehmender Entfernung zunimmt, muss sie ganzen negativen Potenzen der Entfernung proportional sein. Damit sie bei wachsender Annäherung der Atome grösser werden kann als die anziehende Kraft, so muss eine dieser Potenzen mindestens die dritte sein. Die erste Potenz ist unmöglich, da sonst in sehr grosser Entfernung nur eine Abstossung stattfinden müsste. Das Vorhandensein einer zweiten Potenz bedeutete nur eine Verminderung der Anziehungskonstanten. Damit im absolut leeren Raume nur eine Ruhelage vorhanden ist, abgesehen von der unendlich entfernten Kugelfläche, darf nur die dritte Potenz allein vorkommen. (Ein anderer Beweis hierfür wird sich im Laufe der Abhandlung ergeben.) Die Konstante der Abstossung c ist mit der Temperatur, der Lichtbewegung und der elektrischen Bewegung im Äther veränderlich.

2. **Grundsatz.** Die der Bewegung im Äther entgegenstehende Reibung R ist wohl konstant für die Atome ein und desselben Elementes. Sie ändert sich ähnlich wie c mit der Temperatur u. s. w.

Diese Grundsätze gestatten die mathematische Erledigung folgender Aufgabe: Wie zieht ein im Nullpunkte des Koordinatensystems feststehendes Cl-Atom ein zur Zeit $t=0$ ruhendes H-Atom an? Das H-Atom nähert sich dem Cl-Atom auf einer geraden Linie. Der Abstand r der beiden Atome ist bestimmt durch die Differentialgleichung

I. $m_1 \frac{d^2r}{dt^2} = -\frac{a.m_1m_2}{r^2} + \frac{c}{r^3} + R.$ Daraus folgt

$$m_1 V^2 = 2a.m_1m_2\left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right] - c\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right] - 2R(r_0 - r) = S.$$

$$m_1\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = S \qquad \frac{dr}{\sqrt{S}} = \frac{dt}{\sqrt{m_1}}$$

$$r_0^2.r^2S = [r_0 - r][2am_1m_2r_0.r - c(r_0 + r) - 2Rr_0^2.r^2]$$

$$r^2S = 2R[r_0 - r][-r^2 - r\alpha - \beta^2] \qquad \alpha = \frac{c - 2am_1m_2r_0}{2Rr_0^2}$$

$$r^2S = 2R\delta^2[r_0 - r]\left[1 - \left(\frac{r + \frac{\alpha}{2}}{\delta}\right)^2\right] \qquad \beta^2 = \frac{cr_0}{2Rr_0^2}; \quad \delta^2 = \frac{\alpha^2}{4} - \beta^2$$

$$r = \delta\cos\varphi - \frac{\alpha}{2}$$

$$r^2S = 2R\delta^2\sin^2\varphi\left[r_0 + \frac{\alpha}{2} + \delta - 2\delta\cos^2\frac{\varphi}{2}\right]$$

$$r^2S = 2R\delta^2\sin^2\varphi.\frac{2\delta}{k^2}\left[1 - k^2\cos^2\frac{\varphi}{2}\right] \qquad k^2 = \frac{2\delta}{r_0 + \frac{\alpha}{2} + \delta}$$

$$dr = -\delta\sin\varphi\,d\varphi$$

$$\frac{1}{\sqrt{S}} = \frac{k.r}{2\delta.\sin\varphi\sqrt{R\delta}.\sqrt{1 - k^2\cos^2\frac{\varphi}{2}}} \qquad 1 - k^2\cos^2\frac{\varphi}{2} = \Delta^2$$

$$\frac{dr}{\sqrt{S}} = -\frac{k\left(\delta\cos\varphi - \frac{\alpha}{2}\right)d\varphi}{2\Delta\sqrt{R\delta}} = \frac{dt}{\sqrt{m_1}}$$

$$\frac{k^2\alpha}{4}\frac{d\varphi}{\Delta} - \frac{k^2\delta\left(2\cos^2\frac{\varphi}{2} - 1\right)}{2}\frac{d\varphi}{\Delta} = dt\sqrt{\frac{R\delta}{m_1}}.k$$

$$\left[\frac{k^2}{2}\left(\frac{\alpha}{2} + \delta\right) - \delta\right]\frac{d\varphi}{\Delta} + \delta.\Delta.d\varphi = dt.k\sqrt{\frac{R\delta}{m_1}}$$

$$t.k.\sqrt{\frac{R\delta}{m_1}} = \left[\frac{k^2}{2}\left(\frac{\alpha}{2} + \delta\right) - \delta\right]\int_{r_0}^{r}\frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2\cos^2\frac{\varphi}{2}}} +$$

$$+\delta\int_{r_0}^{r}\sqrt{1 - k^2\cos^2\frac{\varphi}{2}}\,d\varphi.$$

Diese Differentialgleichung und die daraus abgeleiteten Formeln gelten nur, solange sich das H-Atom dem Cl-Atome nähert, also bis V zum zweitenmale 0 ist. Entweder reicht dann die abstossende Kraft nicht mehr, das H-Atom wieder rückwärts zu drängen, entgegen der Reibung, es bleibt also das H-Atom an der Stelle, wo $V=0$ ist, stehen und erreicht also rasch seine Ruhelage, es giebt also seine gesamte Energie rasch an den Äther ab, deswegen entwickelt sich also die Verbindungswärme etc. rasch, oder das H-Atom entfernt sich nun wieder vom Cl-Atome, und nun kann sich dann alles wiederholen. Beim Rückgange des H-Atomes wirkt dann die Reibung im entgegengesetzten Sinne. Wir haben also in allen Gleichungen statt $+R$ $-R$ zu setzen und statt r_0 r_{1_0}. Im folgenden soll die Bewegung während der ersten Annäherung näher untersucht werden. Zur Bestimmung der Haltestellen haben wir die Gleichung $V=0$ oder

$$\frac{1}{r_0^2 . r^2}[r_0 - r][-2Rr_0^2 . r^2 - r(c - 2am_1m_2r_0) - cr_0] = 0,$$

also entweder $r=\infty$, $r=r_0$, oder

$$r_{1_0} = \frac{-(c-2am_1m_2r_0) - \sqrt{(c-2am_1m_2r_0)^2 - 8cr_0^3R}}{2Rr_0^2}.$$

Nur r_{1_0} hat für uns eine Bedeutung. Für $r=r_{1_0}$ nämlich hört entweder die Bewegung auf oder kehrt um. Da die chemische Verbindung nur eintritt, wenn die anziehende Kraft für $t=0$ stärker ist als die Reibung und die abstossende Kraft, also nur, wenn

$$R < \frac{am_1m_2}{r_0^2} - \frac{c}{r_0^3} = \frac{1}{r_0^2}\left[am_1m_2 - \frac{c}{r_0}\right],$$

so ist $$8cr_0^3R < 8c(am_1m_2r_0 - c)$$

$$(c-2am_1m_2r_0)^2 - 8cr_0^3R > (c-2am_1m_2r_0)^2 - 8c(am_1m_2r_0 - c) =$$

$$= 9c^2 + 4a^2m_1^2m_2^2r_0^2 - 12acm_1m_2r_0 = (3c - 2am_1m_2r_0)^2 > 0.$$

Das heisst r_{1_0} ist reell.

Ferner ist

$am_1m_2r_0 > Rr_0^3 + c$, also $2am_1m_2r_0 - c > Rr_0^3 > 0$, also $r_{1_0} > 0$.

Die Bewegung hört hier auf, wenn

$$\frac{c}{r_{1_0}^3} < \frac{am_1m_2}{r_{1_0}^2} + R,$$

also sicher, wenn $$r_{1_0} > \frac{c}{am_1m_2},$$

das heisst, das H-Atom kommt zur Ruhe, wenn die Geschwindigkeit

schon 0 ist, bevor es die Kugelfläche erreicht, wo die anziehende und abstossende Kraft sich aufheben. Wir wollen diese Fläche die tote Fläche nennen.

Wenn dagegen $$\frac{c}{r_{1_0}^3} > \frac{a m_1 m_2}{r_{1_0}^2} + R,$$

also nur, wenn $$r_{1_0} < \frac{c}{a . m_1 m_2},$$

wird das H-Atom wieder vom Cl-Atome abgestossen, und es gilt dann die veränderte Differentialgleichung.

V ist ein Maximum oder 0, wenn

$$m_1 V \frac{dV}{dr} = -\frac{a m_1 m_2}{r^2} + \frac{c}{r^3} + R = 0,$$

oder wenn $Rr^3 - a m_1 m_2 r + c = 0$.

Wenn also R im Vergleich zu den andern Konstanten sehr klein ist, so können wir das erste Glied vernachlässigen und finden

$$r = \frac{c}{a m_1 m_2}.$$

Das heisst, wenn die Reibung sehr klein ist, hat die Geschwindigkeit ihren grössten Wert in der Nähe der toten Fläche.

Wenn das H-Atom sich ohne Reibung im Äther bewegte, so könnte keine Energie frei werden. Fände keine Reibung im Äther statt, so hätten wir als Ausdruck für die lebendige Kraft $\{T\}$ an der Stelle r

$$\{T\}_r = a m_1 m_2 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right] - \frac{c}{2}\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right],$$

und so haben wir

$$T_r = a m_1 m_2 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right] - \frac{c}{2}\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}\right] - R(r_0 - r).$$

Bewegt sich also das H-Atom um das Stück dr einmal ohne Reibung und einmal mit Reibung vorwärts, so ist dann seine Energie im zweiten Falle um Rdr geringer als im ersten. Auf dem Wege von r_0 bis r_{1_0} wird also die Energiemenge $-R\int_{r_0}^{r_{1_0}} dr = R(r_0 - r_{1_0}) = Rw_1$ frei, wo w_1 die Wegelänge bei der ersten Annäherung ist.

Die gesamte freiwerdende Energie ist also $R.W$, wo W der vom H-Atom zurückgelegte Weg ist. Da r_0 eine unveränderliche Grösse ist, nämlich der Wert, für welchen die anziehende Kraft unendlich wenig grösser als die Reibung und die abstossende Kraft, so ist, wenn $W = r_0 - r_{1_0}$, die freiwerdende Energie um so grösser, je kleiner r_{1_0} ist, d. h.,

je näher sich die Atome kommen; da eine Verbindung wohl um so stabiler, je näher die Atome sich stehen, so geben solche beständige Verbindungen auch grosse Wärmemengen u. s. w. ab. Umgekehrt ist wohl von zwei Verbindungen diejenige die stabilere, bei deren Bildung möglichst viel Energie frei wird (Gesetz der möglichst unlöslichen Verbindungen). Da einige der Konstanten des Problemes mit der Temperatur u. s. w. veränderlich sind, so hängt auch die Menge der frei werdenden Energie von der Temperatur ab. Bei zu hohen oder zu niederen Temperaturen bilden sich viele Verbindungen nicht mehr oder zersetzen sich sogar; die freiwerdende Energie ist also dann null oder negativ.

II.

Nun haben wir nach unserer Hypothese zu erklären, warum gewisse Atome nur eine bestimmte Anzahl anderer Atome binden können. Da, wie ich in einer anderen Abhandlung bewiesen habe, schon ganz einfache Spezialfälle des Dreikörperproblemes unlösbar sind, kann nur eine annähernde Beschreibung der Bildung z. B. von H_2O aus H_2 und O gegeben werden. Es seien also zwei H-Atome in den Anziehungsbereich eines O-Atomes geraten. Dieses sei feststehend gedacht. Sie werden sich demselben eine Zeitlang etwa in geraden Linien nähern, bis sie nun gegenseitig aufeinander zu wirken anfangen. Je nach der Art und der Stärke dieser Einwirkung vereinigen sie sich mit dem O-Atome zu einem stabilen Systeme, oder sie treten unter sich zu einem anderen Systeme zusammen, oder es thun dies das O-Atom und das eine H-Atom. Zum Vergleiche kann man etwa die Bewegung eines Kometen beiziehen, welcher aus seiner alten Bahn um die Sonne auf einmal durch die Erde gerissen wird. Oder die Bewegung des Planetensystemes eines Doppelsternes. Man sieht ohne weiteres ein, dass also die Valenz keine bestimmte Zahl sein kann, sondern durch die Natur aller sich vereinigender Stoffe bedingt ist. Da die Massen, also die Atomgewichte, in den Differentialgleichungen vorkommen, so ist auch die teilweise Richtigkeit des periodischen Systemes der Elemente hieraus erklärbar. Atome oder Gruppen, welche einander das Gleichgewicht halten, werden sich ersetzen können, wenn sie nicht zu sehr den andern Teil im Gleichgewichte stören oder selbst von ihm gestört werden.

III. Untersuchung der Gleichgewichtslagen.

a. Für ein O- und zwei H-Atome.

Wie schon oben angedeutet wurde, wird die Gleichgewichtslage durch die Reibung nicht sehr beeinflusst, zumal wenn dieselbe im Ver-

gleich zu den anderen Kräften klein ist. So nimmt z. B. ein in H_2O schwingendes Pendel doch schliesslich die vertikale Lage an. So ist auch wohl die Reibung im Äther ohne bedeutenden Einfluss für die Ruhelage der Atome, obwohl ohne sie nie die Atome zur Ruhe kommen könnten. Um den Abstand zu bestimmen, in welchem die 2 H-Atome vom O-Atome zur Ruhe kommen, nehmen wir das O-Atom im O-Punkte des ebenen Koordinatensystemes feststehend an. H_1 stehe im Punkte $x_1 = d$ auf der H-Axe fest. d ist einstweilen beliebig. H_2 ist im Punkte ξ, η im Gleichgewichte, wenn gilt:

$$\frac{\xi}{r}\left[-\frac{a_2 m_1 m_2}{r^2}+\frac{c_2}{r^3}\right]+\frac{\xi-d}{r_2}\left[\frac{a_1 m_1{}^2}{r_2{}^2}+\frac{c_1}{r_2{}^3}\right]=0. \qquad (1)$$

$$\frac{\eta}{r}\left[-\frac{a_2 m_1 m_2}{r^2}+\frac{c_2}{r^3}\right]+\frac{\eta}{r_2}\left[\frac{a_1 m_1{}^2}{r_2{}^2}+\frac{c_1}{r_2{}^3}\right]=0. \qquad (2)$$

Die Gleichung (2) zerfällt in die beiden

$$\eta = 0 \text{ und } \frac{A}{r}+\frac{B}{r_2}=0.$$

Die letzte Gleichung und (1) wird befriedigt durch $r = r_2 = \infty$, was keinen Sinn hat, und durch $A = B = 0$.

Diese wieder durch $r = r_2 = \infty$ und durch

$$r = \frac{c_2}{a_2 m_1 m_2} \qquad r_2 = \frac{c_1}{a_1 m_1{}^2},$$

d. h., H_2 muss auf dem Schnittkreise der beiden um O und H_1 geschlagenen toten Kugelflächen stehen bleiben. Die Wahrscheinlichkeit dieses Falles ist ebenso gering, als dass ein Pendel im labilen Gleichgewichte stehen bleibt. Dieser Fall ist also auszuschliessen. So bleibt nur

$$\eta = 0,$$

also $r^2 = \xi^2 + \eta^2 = \xi^2$. $r_2{}^2 = (\xi - d)^2$ und deshalb aus (1)

$$\frac{a_2 m_1 m_2}{\xi^2}+\frac{a_1 m_1{}^2}{(\xi-d)^2}-\frac{c_2}{\xi^3}-\frac{c_1}{(\xi-d)^3}=0, \text{ oder} \qquad (3)$$

$$\left[a_2 m_1 m_2 \xi - c_2\right]\left[\xi - d\right]^3 + \left[a_1 m_1{}^2 (\xi - d) - c_1\right]\xi^3 = 0.$$

Für eine bestimmte Lage von H haben wir also vier Werte von ξ, d. h. in vier Punkten der Geraden OH_1 bleibt H_2 in Ruhe. Die Lage dieser Punkte ist ohne weiteres klar. Über d haben wir von vornherein keine Annahme gemacht; da die H-Atome miteinander vertauscht werden dürfen, so muss sein

$$-\xi = r = d.$$

Dies giebt

$$8 d^3\left[-a_2 m_1 m_2 d - c_2\right] + d^3\left[-2 a m_1{}^2 d - c_1\right] = 0,$$

$d^3 = 0$ hat keinen Sinn; es bleibt also

$$d = -\xi = \pm \frac{8 c_2 + c_1}{8 a_2 m_1 m_2 + 2 a_1 m_1^2} = \pm \frac{1}{2 m_1} \left[\frac{8 c_2 + c_1}{a_2 m_2 + a_1 m_1} \right] \quad (4)$$

Da auf Grund unserer Rechnung H_2 im Gleichgewichte ist, so ist es auch H_1, da ja eine Vertauschung erlaubt ist. Natürlich ist auch das O-Atom im Gleichgewichte. In einem solchen 3-atomigen Moleküle stehen also die zwei gleichen Atome im entgegengesetzt gleichen Abstande vom ungleichen Atome. Wie aus (4) ersichtlich, liefert unsere Hypothese nur eine Verbindung H_2O. Nähern wir die abstossende Kraft einer andern als der (-3). Potenz proportional an, so erhielten wir mehrere Werte für d, und es müssten also mehrere Verbindungen H_2O existieren. Unsere Hypothese ist also richtig.

b. Für CH_4.

C liege im 0-Punkt fest; H_1, H_2, H_3 auf den Ecken eines regulären Tetraëders im Abstande d von C. Es komme ein viertes H-Atom hinzu. Wo ist seine Gleichgewichtslage? Wir haben also

$$x_1 = 0 \qquad x_2 = -d \sin 2\delta \cos \frac{\pi}{6} \qquad x_3 = d \sin 2\delta \cos \frac{\pi}{6}$$

$$y_1 = d \cos 2\delta \qquad y_2 = -d \sin 2\delta \sin \frac{\pi}{6} \qquad y_3 = -d \sin 2\delta \sin \frac{\pi}{6}$$

$$z_1 = -d \cos 2\delta \qquad z_2 = -d \cos 2\delta \qquad z_3 = -d \cos 2\delta$$

also $\quad x_2 = -x_3 \cdot y_2 = y_3 \cdot z_1 = z_2 = z_3 \cdot \sin\delta = \frac{1}{\sqrt{3}}.$

Als Bedingungen für das Gleichgewicht von H_4 haben wir

$$\frac{\xi}{r^4} A + \frac{\xi - x_1}{r_1^4} A_1 + \frac{\xi - x_2}{r_2^4} A_2 + \frac{\xi - x_3}{r_3^4} A_3 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\eta}{r^4} A + \frac{\eta - y_1}{r_1^4} A_1 + \frac{\eta - y_2}{r_2^4} A_2 + \frac{\eta - y_3}{r_3^4} A_3 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\zeta}{r^4} A + \frac{\zeta - z_1}{r_1^4} A_1 + \frac{\zeta - z_2}{r_2^4} A_2 + \frac{\zeta - z_3}{r_3^4} A_3 = 0, \quad (3)$$

wo $A = a_2 m_1 m_2 r - c_2$; $A = a_1 m_1^2 r_1 - c_1$. $A_2 = a_1 m_1^2 r_2 - c_1$ u. s. w.

Alle Gleichungen werden durch die Annahmen befriedigt:

1. $r^4 = r_1^4 = r_2^4 = r_3^4 = \infty$,

was keinen Sinn hat,

2. $A = A_1 = A_2 = A_3 = 0$.

$A_1 = A_2 = A_3 = 0$ liefert

$$r_1^2 = r_2^2 = r_3^2, \quad (4)$$

oder, was gleichbedeutend:

$$\xi = \eta = 0. \tag{5}$$

Denn es ist $r_2^2 - r_3^2 = 2\xi(x_3 - x_2) = 0,$

$$r_1^2 - r_2^2 = -x_2^2 + 2\eta(y_2 - y_1) - (y_2^2 - y_1^2) = 2\eta(y_2 - y_1) = 0.$$

Dies in $A = 0$ eingesetzt, giebt

$$r = \zeta = \frac{c_2}{a_2 m_1 m_2},$$

und zugleich müsste sein, da

$$r_1^2 = d^2 + \zeta^2 - 2 z_1 \zeta = \frac{c_1^2}{a_1^2 m_1^4}$$

$$\zeta = z_1 + \sqrt{\frac{c_1^2}{a_1^2 m_1^4} + z_1^2 - d^2}.$$

Diese Gleichungen widersprechen sich also im allgemeinen. Setzt man dagegen nur die Gleichungen (4) oder (5) voraus, so werden hierdurch (1) und (2) befriedigt; aus (3) erhalten wir

$$\frac{\zeta}{\zeta^4}[a_2 m_1 m_2 \zeta - c_2] + 3\frac{\zeta - z_1}{(\zeta^2 - 2 z_1 \zeta + d^2)^2}[a_1 m_1^2 r_1 - c_1] = 0.$$

Wieder sei $\zeta = d$, also

$$r_1^2 = 2 d^2 (1 + \cos 2\delta),$$

und also

$$\frac{d}{d^4}[a_2 m_1 m_2 d - c_2] + 3\frac{d}{4 d^4 (1 + \cos 2\delta)}[a_1 m_1^2 d\sqrt{2(1 + \cos 2\delta)} - c_1] = 0,$$

also entweder $d^4 = \infty$, oder $d = 0$, oder

$$a_2 m_1 m_2 d - \frac{c_2}{2} + \frac{3}{4}\frac{1}{(1 + \cos 2\delta)}[a_1 m_1^2 d\sqrt{2(1 + \cos 2\delta)} - c_1] = 0.$$

$$d = \frac{9 c_1 + 16 c_2}{16 a_2 m_1 m_2 + 18 a_1 m_1^2 \sqrt{\frac{2}{3}}}, \tag{6}$$

da $$1 + \cos 2\delta = \tfrac{4}{3},$$

$$d = \frac{1}{2 m_1} \cdot \frac{9 c_1 + 16 c_2}{16 a_2 m_2 + 9 a_1 m_1 \sqrt{\frac{2}{3}}}.$$

So haben alle H-Atome nun dieselben Bedingungen; da H_4 im Gleichgewichte, so sind alle H im Gleichgewichte und selbstverständlich auch das C-Atom. Da die H-Atome auf den Ecken eines regulären Tetraëders liegen, hat man bis jetzt vier nach diesen Richtungen wirkende gleiche Kräfte angenommen, während diese Erscheinung nur die

Wirkung anziehender und abstossender Kräfte ist. Die Valenztheorie hat also nun auch einen physikalischen Sinn. Je nach dem Werte von d wird das O- oder C-Atom von allen H-Atomen entweder angezogen oder abgestossen. Nur die erste Art Verbindungen sind stabil; die Bildung der Verbindungen der zweiten Art ist ebenso unwahrscheinlich als das Stehenbleiben eines Pendels im labilen Gleichgewichte. Da d um so grösser ist, je kleiner m_1 ist, so stehen also die leichteren Atome weiter vom Hauptatome ab als die schwereren. Dies erklärt z. B. das Auflösen der Metalle durch Säuren, da die Metallsalze stabiler sind als die Säure selbst.

Heidelberg, im März 1897.

Ueber die Spaltung von Seignettesalz und der entsprechenden Ammoniumverbindung.

Von

J. Docters van Leeuwen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Einleitung.

Bekanntlich fand Pasteur[1]), dass die je zur Hälfte mit Natron und Ammoniak gesättigte Lösung der Traubensäure beim Krystallisieren eine Mischung von links und rechts Doppeltartrat ausscheidet. Städel[2]) stellte jedoch daneben die Thatsache fest, dass die gleich zusammengesetzte Lösung unter Umständen zur Ausscheidung eines Doppelracemats führen kann.

Aus späteren Versuchen von Scacchi[3]) und Wyrouboff[4]) ging dann hervor, dass man die Krystallisationstemperatur zu berücksichtigen hat.

Bei erhöhter Temperatur findet Ausscheidung des Doppelracemats, bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung der Tartrate statt.

Der Lösung des Problems wurde nahe getreten durch die Untersuchung von van't Hoff und van Deventer[5]). Sie fanden, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur (bei gewöhnlichem Drucke) das Doppelracemat (auch Racemat von Scacchi genannt) bestehen kann, unterhalb derselben nur die Mischung der Tartrate.

Dies bildet also einen speziellen Fall von chemischen Gleichgewichtserscheinungen, die bedingt sind von einer sogenannten Umwandlungstemperatur.

Man hat nämlich zwei Systeme von Körpern, die bei einer bestimmten Temperatur ineinander überführbar sind, so dass oberhalb oder unterhalb dieser Temperatur nur das eine oder andere System bestehen kann.

---

[1]) Compt. rend. **23**, 535 (1848). [2]) Berl. Ber. **11**, 1752.

[3]) Rendiconti dei Acad. dei Napoli (1865), 250.

[4]) Ann. de chim. et de phys. (6) **9**, 221.

[5]) Diese Zeitschr. **1**, 173.

Als Arbeiten, die sich hierbei anschliessen, erwähne ich:

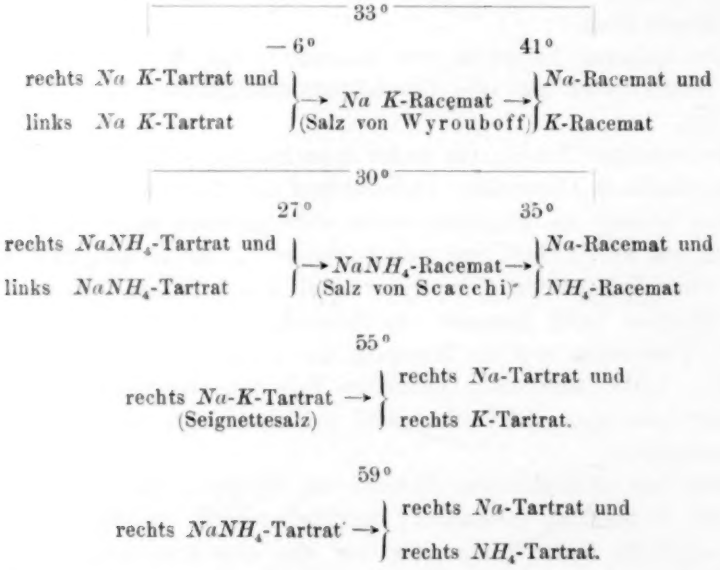
„Über die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi“ von J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen[1]), und „das Racemat von Wyrouboff“ von J. H. van't Hoff und H. Goldschmidt[2]).

Die Untersuchung dieser Racemate zeigt, dass eine Mischung von rechts und links *AB*-Tartrat (*A* und *B* stellen zwei einwertige Metalle vor) bei bestimmter Temperatur übergeht in *AB*-Racemat, und dieses bei höherer Temperatur in eine Mischung von *A*-Racemat und *B*-Racemat.

Jedoch besteht zwischen diesen Temperaturen noch eine andere, wobei die Mischung von rechts und links *AB*-Tartrat sogleich in eine solche von *A*- und *B*-Racemat übergeht.

Entsprechend der zweiten Umwandlung von *AB*-Racemat in eine Mischung von *A*- und *B*-Racemat, wobei Trennung der Metalle stattfindet, spaltet sich, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, *AB*-Seignette-Salz in rechts *A*- und *B*-Tartrat.

Wir haben also folgende Übersicht:



Die beiden letzten Umwandlungen werden wir jetzt eingehender behandeln.

---

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 49.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 505.

Abschnitt I.

Spaltung von Seignettesalz.

a. Andeutungen einer Spaltung des Seignettesalzes.

Ausscheidung von Natriumtartrat aus heissgesättigten Seignettesalzlösungen. Beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von Seignettesalz auf dem Wasserbade setzten sich Krystalle ab, die nicht den Habitus des Seignettesalzes besassen. Entsprechend der Spaltung von *AB*-Racemat in *A*- und *B*-Racemat könnte man bei Seignettesalz an einen ähnlichen Vorgang denken, nämlich Spaltung in *r*-Natrium- und Kaliumtartrat.

Da nun das Natriumtartrat schwerer löslich ist als Kaliumtartrat, müsste ersteres auch zunächst auskrystallisieren, was auch thatsächlich der Fall war.

Die Mutterlauge wurde, nachdem sich genügend Salz gebildet hatte, abgegossen. Das abgeschiedene Salz zeigte, wie schon erwähnt, nicht den Habitus des Seignettesalzes, sondern es bildete lange Nadeln, die nach der Umkrystallisation sich als Natriumtartrat $C_4H_4O_6Na_2 . 2H_2O$ herausstellten und keinen Schmelzpunkt zeigten.

Etwas Salz wurde geglüht und in Salzsäure gelöst. Ein Teil der Lösung wurde mit Platinchloridlösung eingedampft, mit Alkohol übergossen, es zeigte sich keine Abscheidung von K_2PtCl_6. Ein andrer Teil der Lösung wurde zum Trocknen eingedampft, mit ziemlich viel Wasser verdünnt und unter dem Mikroskope mit Essigsäure und Uranylacetat vermischt, wobei sich die bekannten schönen Tetraëder von Uranylnatriumacetat ausschieden.

1·1000 g Salz wurde bei 110° getrocknet und zeigte einen Wasserverlust von 0·1780 g. Gefunden 16·2% Wasser, berechnet für $Na_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$ 15·7%.

Die zwei Hydrate von Natriumtartrat. Beiläufig sei bemerkt, dass mitunter bei Wiederholung des obigen Versuchs ein Natriumtartrat mit 3 Mol Wasser gewonnen wurde.

Beim Arbeiten z. B. in einem Trockenschrank bei 60° wurde, nachdem sich etwas Salz abgeschieden hatte, die Schale in eine andere umgekehrt und schräg gestellt, um die Mutterlauge ausfliessen zu lassen. Das Salz wurde umkrystallisiert, war ganz klar wie Glas und zeigte einen Schmelzpunkt von 60°, also ganz anders, wie beim ersten Versuch.

Zur Vergleichung wurde das Natriumtartrat aus der Laboratoriumsammlung analysiert und der Schmelzpunkt bestimmt. Dieser war 60°, und das Salz besass 3 Mol Wasser.

2·277 g wurden bei 110° getrocknet. Der Wasserverlust war 0·5222 g. Gefunden 22·9% Wasser, berechnet für $Na_2C_4H_4O_6.3H_2O$ 21·8%.

Das Ergebnis einer kleinen Voruntersuchung scheint darauf hinzuweisen, dass das Trihydrat einer dem Bihydrat gegenüber bei allen Temperaturen labilen Form entspricht und also bei der eigentlichen Untersuchung, die sich nur auf stabile Formen richtet, keine Rolle zu spielen braucht. Um Unterbrechung vorzubeugen, seien die diesbezüglichen Beobachtungen erst am Schluss in einem Anhang erwähnt. S. Seite 54.

Ist einmal festgestellt, dass Seignettesalzlösung bei höherer Temperatur Natriumtartrat als Krystallisationsprodukt liefert, so liegt die Vermutung auf der Hand, dass Seignettesalz oberhalb einer bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) in Natriumtartrat und Kaliumtartrat gespalten wird.

Schmelzung des Seignettesalzes und die mikroskopische Beobachtung. Diese Vermutung wird bis zu einem gewissen Grade bestätigt durch den bekannten niedrigen Schmelzpunkt des Seignettesalzes (58°), wobei die flüssige Masse trübe wird. Bekanntlich sind derartige Schmelzungen nur scheinbar, da sie auf tiefere Zerlegung unter Wasserverlust zurückzuführen sind. Dementsprechend wurde bei einem grossen Krystall Seignettesalz von 2 cm Länge und Breite, der längere Zeit zwischen 55° (Umwandlungspunkt, s. Seite 37) und 58° (Schmelzpunkt) erwärmt wurde, beobachtet, dass er trübe wurde, und mit einer Lupe konnte man sehr deutlich Nadeln sehen, die sich im Innern abgesetzt hatten.

Löst man Kaliumtartrat und Natriumtartrat für sich in warmem Wasser und giesst die Lösungen zusammen, so krystallisiert beim Abkühlen Seignettesalz aus.

Mit einem Mikroskope kann man die Umwandlung schön verfolgen.

Wenn man eine Lösung von Seignettesalz mit etwas überschüssigem Salz erwärmt, so sieht man, dass die Krystalle allmählich verschwinden und an deren Stelle bald spitze Krystalle von Natriumtartrat und Kaliumtartrat auftreten, die, wenn man die Masse abkühlen lässt, aufgezehrt werden, um wieder Seignettesalzkrystalle zu liefern.

b. Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Umwandlungspunktes ist die mittels des Dilatometers wohl die einfachste.

Sie kann aber nur dort angewendet werden, wo bei diesem Punkte eine messbare Volumänderung stattfindet.

Das Dilatometer hatte die früher beschriebene kleine Form[1]).

Ein Dilatometer, mit feingepulvertem Seignettesalz gefüllt, ergab folgende Niveauablesungen:

53°	5 Min.	34·3
	20 „	36·3
	20 „	36·3
55·5°	10 „	39·0
	10 „	40·1
	10 „	42·1
	10 „	44·1
	10 „	46·1
54·5°	15 „	45·4
	30 „	40·7

Zwischen 54·5° und 55·5° findet eine abnorme Volumänderung statt, indem bei 55·5° eine allmähliche Ausdehnung erfolgt, welche bei 54·5° wieder rückgängig wird. Bei etwa 55° liegt also der Umwandlungspunkt.

c. Eingehende Betrachtung über die Art der vorliegenden Spaltung.

Bei der in Rede stehenden Schmelzung oder Spaltung eines Doppelsalzes sind von vornherein drei Möglichkeiten zu beachten. Erstens kann das Salz als solches zum Schmelzen kommen unter Bildung einer völlig klaren Flüssigkeit. Ob dann eine tiefer gehende Spaltung diesem Schmelzen zu Grunde liegt, lässt sich wohl schwer entscheiden. Dann aber kann, zweitens und drittens, eines der beiden Spaltungsprodukte sich abscheiden, oder auch beide scheiden sich ab. Diese Entscheidung lässt sich durch das Dilatometer treffen, indem durch Zusatz eines möglichen Spaltprodukts die Umwandlungstemperatur sich erniedrigt, falls das Produkt bei der Schmelzung nicht zur Ausscheidung gelangt.

Die Frage nach gleichzeitiger Ausscheidung des Natrium- und Kaliumtartrats lässt sich durch einen Dilatometerversuch entscheiden, indem das Dilatometer mit Seignettesalz, Natriumtartrat und Kaliumtartrat beschickt wird:

53·1°	1 Stunde	24·3
54°	1 „	26·1
54·5°	1 „	27·0
55·5°	10 Min.	29·5
	10 „	31·9

[1]) J. H. van't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen: Diese Zeitschrift **17**, 50: J. H. van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. S. 37.

Hier zeigt sich wieder zwischen 54·5° und 55·5° dasselbe Verhalten, wie beim ersten Dilatometerversuch.

Es liegt also eine Spaltung vor in die Einzeltartrate gemäss der Gleichung:

$$2\,NaKC_4H_4O_6.4\,H_2O \rightleftarrows Na_2C_4H_4O_6.2\,H_2O + \\ + K_2C_4H_4O_6.{}^1/_2\,H_2O + 5{}^1/_2\,H_2O.$$

Diese Gleichung lässt sich, unter Berücksichtigung der bei 55° obwaltenden Löslichkeitsverhältnisse, noch etwas umgestalten, indem die Bildung der betreffenden gesättigten Lösung von Kaliumtartrat und Natriumtartrat im abgeschiedenen Wasser zum Ausdruck kommt.

Berücksichtigt man, dass, wie aus der Löslichkeitstabelle (S. 45) folgt, bei 55°, in 100 Mol Wasser etwa 11·7 Mol Kaliumtartrat und 6·7 Mol Natriumtartrat lösen, so kann die Spaltung folgenderweise ausgedrückt werden:

$$2\,NaKC_4H_4O_6.4\,H_2O \rightleftarrows 0{\cdot}54\,Na_2C_4H_4O_6.2\,H_2O + \\ + 0{\cdot}20\,K_2C_4H_4O_6.{}^1/_2\,H_2O + \underbrace{6{\cdot}81\,H_2O;\ 0{\cdot}46\,Na_2C_4H_4O_6;\ 0{\cdot}80\,K_2C_4H_4O_6.}_{\text{Gesättigte Lösung.}}$$

d. Löslichkeitsversuche.

Um einen Überblick zu gewinnen über die Existenzfähigkeit von Seignettesalz und seinen Spaltprodukten auch in Berührung mit Lösung, welche die betreffenden Bestandteile in möglichst wechselnden Mengen enthält, sind einige Löslichkeitsbestimmungen gemacht worden.

Entwickeln wir von vornherein in grossen Zügen ein Bild der zu erwartenden Löslichkeitsverhältnisse. Am besten geht man dabei von der Umwandlungstemperatur, also 55°, aus, da eben dort die Lösung in Berührung mit den drei Salzen: Seignettesalz und den beiden Tartraten existiert, und also auch daran gesättigt ist.

Verfolgt man dann die Sachlage bei höherer Temperatur, so fällt unter Umwandlung das Seignettesalz fort, und die nunmehr gesättigte Lösung ist es nur in Bezug auf die zwei Spaltprodukte Natrium- und Kaliumtartrat.

Wird in entsprechender Weise dasjenige, was beim Abkühlen vorgeht, betrachtet, so sind offenbar zwei Fälle zu unterscheiden. Die Rückbildung des Seignettesalzes geht vor sich, und je nachdem eines der zwei Tartrate im Überschuss vorhanden war, wird die Lösung zu einer an Seignettesalz plus Natriumtartrat oder zu einer an Seignettesalz plus Kaliumtartrat gesättigten.

Also, zusammenfassend:

Oberhalb 55°.

Kurve für Sättigung an beiden Tartraten.

Bei 55°.

Punkt für Sättigung an beiden Tartraten und Seignettesalz.

Unterhalb 55°.

a. Kurve für Sättigung an Seignettesalz plus Natriumtartrat.

b. „ „ „ „ „ „ Kaliumtartrat.

Jedoch kann noch eine Lösung bestehen, gesättigt an Seignettesalz allein, aber nur bis zur einer bestimmten Temperatur. Oberhalb dieser Temperatur wird das Seignettesalz, ähnlich einem Doppelsalze[1]), von Wasser zerlegt werden.

Da Natriumtarat weniger löslich ist wie Kaliumtartrat, so wird bei dieser Zerlegung Natriumtartrat sich fügen zu dem Seignettesalz auf dem Boden, so dass die gesättigte Lösung von Seignettesalz dann übergeht in eine solche von Seignettesalz plus Natriumtartrat.

Die Löslichkeitskurve von Seignettesalz wird sich also bei bestimmter Temperatur der von Seignettesalz plus Natriumtartrat anschliessen.

Graphisch gestaltet dies sich etwa, wie Fig. 1 es zeigt:

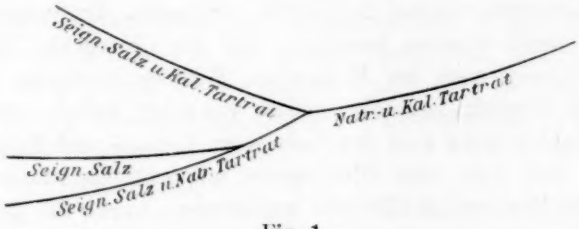


Fig. 1.

Diese Temperatur ist, wie aus späteren Versuchen hervorgeht, etwa 40°, s. Seite 45, so dass zwischen 55° und 40° Seignettesalz in Berührung mit Lösung nicht bestehen kann. Wir haben zwischen diesen Temperaturen das sogenannte Umwandlungsintervall[2]).

Ist Übersättigung ausgeschlossen, so wird, unterhalb 40° eingedampft, Seignettesalzlösung reine Seignettekrystalle abscheiden, oberhalb 40° bis zu 55° ein Gemisch von Seignettesalz und Natriumtartrat, oberhalb 55° ein Gemisch von Natrium- und Kaliumtartrat.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden ausgeführt mit einem Apparat

---

[1]) Meyerhoffer, Diese Zeitschr. 5, 5.

[2]) Meyerhoffer, l. c. 18.

nach dem Prinzip von van Deventer. Die Lösung wurde mittels eines Wittschen Rührers mit den Salzen in steter Berührung gehalten[1]).

Das Ganze wurde in ein mit Wasser gefülltes Bad gehängt, worin die Temperatur durch einen Thermoregulator nach Ostwald[2]) konstant gehalten wurde.

Die Substanzen wurden äusserst fein gepulvert, dann in einer Stöpselflasche, die im Bade hing, stundenlang mit Wasser von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Von der klaren Lösung wurde etwas in den Glasmantel gebracht, dann eine grosse Quantität einer Mischung der Salze zugefügt und der Rührer in rasche Bewegung gesetzt.

Nachdem während drei Stunden gerührt worden war, wurde der Glasstab herausgezogen und das Wägefläschchen mit einem Aspirator verbunden.

Um bei den höheren Temperaturen das Verdampfen des Wassers der Lösung während des Absaugens zu verhindern, wurde durch einen Seitenhahn so viel Luft eingelassen, dass das Quecksilber eines Manometers nur 5 cm stieg. Die Filtration ging nicht rasch von statten, aber regelmässig und ohne bedeutenden Wasserverlust.

Die Lösung wurde gewogen, verdünnt und analysiert. Das Kalium- und Natriumtartrat wurden in Chloride umgesetzt, die Summe von KCl und $NaCl$ durch Wägung bestimmt, und der Chlorgehalt hiervon mit Silbernitratlösung nach der Mohrschen Methode bestimmt, die, wenn man darauf eingeübt ist, sehr scharfe Resultate liefert. Aus den gefundenen Zahlen kann man den Gehalt an Kalium- und Natriumtartrat berechnen, weil man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten erhält.

Um die Tartrate in Chloride umzusetzen, wurde die Lösung zehn Minuten mit reinem gepulverten $PbCl_2$ gekocht. Es entsteht Bleitartrat, das so gut wie unlöslich in Wasser ist. Nach Abkühlung wurde vom Bleitartrat und überschüssigem Bleichlorid abfiltriert, sodann mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Durch das Filtrat wurde, nach Erwärmung und Zusatz von etwas Salzsäure, Schwefelwasserstoff geführt, bis alles Blei entfernt war; darauf wurde abfiltriert.

Das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, getrocknet, geglüht und gewogen, dann gelöst und ein aliquoter Teil mit Silberlösung titriert.

Es sei die Summe:

$$KCl + NaCl = A.$$

[1]) H. Goldschmidt, Diese Ztschr. **17**, 153. — J. H. van't Hoff, l. c. 54.
[2]) Ostwald, Physiko-chemische Messungen.

Wären in der Lösung gewesen:

x g Kaliumtartrat und y g Natriumtartrat

und gefunden B g Chlor,

so hat man:

$$x\,\frac{149{\cdot}18}{226{\cdot}3} + y\,\frac{117{\cdot}02}{194{\cdot}14} = A$$

$$x\,\frac{70{\cdot}91}{226{\cdot}3} + y\,\frac{70{\cdot}91}{194{\cdot}14} = B.$$

Folgende Molekulargewichte sind nämlich den nachstehenden Rechnungen zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} K_2C_4H_4O_6 &= 226{\cdot}3 \\ Na_2C_4H_4O_6 &= 194{\cdot}14 \\ 2\,KCl &= 149{\cdot}18 \\ 2\,NaCl &= 117{\cdot}02 \\ H_2O &= 18{\cdot}006^1). \end{aligned}$$

Also:

$$\begin{aligned} x &= 7{\cdot}038\,A - 11{\cdot}614\,B \\ y &= 12{\cdot}702\,B - 6{\cdot}038\,A. \end{aligned}$$

Bei meinen Versuchen habe ich x und y für 1 g der Lösung berechnet. Hieraus die Anzahl Moleküle Kaliumtartrat und Natriumtartrat in 100 Mol Wasser, und schliesslich das Verhältnis zwischen der Anzahl Mol Kaliumtartrat und Natriumtartrat in der Lösung.

Berechnet man A und B für 1 g der Lösung und also auch x und y, so ist in $1 - x - y$ g Wasser gelöst:

x g Kaliumtartrat und y g Natriumtartrat

und in 100 Mol Wasser:

$$\frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{100 \times 18{\cdot}01}{226{\cdot}3} = \frac{x}{1-x-y}\ 7{\cdot}96 \text{ Mol Kaliumtartrat}$$

$$\frac{y}{1-x-y} \cdot \frac{100 \times 18{\cdot}01}{194{\cdot}1} = \frac{y}{1-x-y}\ 9{\cdot}28 \text{ Mol Natriumtartrat.}$$

Ich habe nun die folgenden Lösungen dargestellt:

I. Lösung gesättigt an Seignettesalz plus Natriumtartrat.
II. „ „ „ „ „ Kaliumtartrat.
III. „ „ „ Natriumtartrat „ Kaliumtartrat.
IV. „ „ „ Seignettesalz,

und gebe auf den nachstehenden Seiten die betreffenden Versuchsdaten. Ich teile dabei als Beispiel des Verfahrens einen Versuch in aller Ausführlichkeit mit.

[1]) Tabelle von Atomgewichten: Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie. I. (2. Aufl.) S. 126.

Lösung, gesättigt an Seignettesalz und Natriumtartrat, Temp. 20·9°.

Nachdem während drei Stunden in einer Stöpselflasche eine Mischung von feingepulvertem Seignettesalz und Natriumtartat mit Wasser von Zeit zu Zeit geschüttelt worden war, wurde etwas von der klaren Lösung in den Glasmantel des Löslichkeitsapparats gebracht, daran eine Mischung der beiden Salze wieder zugefügt und der Rührer in rasche Bewegung gesetzt.

Nach drei Stunden wurde der Glasstab herausgezogen und mittels eines Aspirators eine genügende Quantität der Lösung in das vorher gewogene Wägefläschchen gesogen (s. S. 40).

Dadurch wurde der Apparat ausgehoben, das Wägefläschchen abgetrocknet, mit einem Stopfen geschlossen und gewogen.

Das Gewicht der Lösung war 3·088 g.

Nachdem der Inhalt des Wägefläschchens mit Wasser in ein Kölbchen gespült worden war, wurde reines gepulvertes $PbCl_2$ zugefügt, gekocht und weiter verfahren, wie auf S. 40 angegeben.

Das Gewicht vom gewonnenen $KCl + NaCl$ war 0·7616 g.

Die Chloride wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und 25 ccm mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung titriert und gefunden, dass:

25 ccm = 30·32 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung,

also: 100 „ = 121·28 „ $^1/_{10}$ „ „ = 0·4299 g Chlor.

Also für 1 g der Lösung gefunden:

$$\text{Gewicht } KCl + NaCl = \frac{0{\cdot}7616}{3{\cdot}088} = 0{\cdot}2466 = A$$

$$\text{enthaltend g Chlor} = \frac{0{\cdot}4299}{3{\cdot}088} = 0{\cdot}1392 = B.$$

$$x = 7{\cdot}038\,A - 11{\cdot}614\,B = 0{\cdot}1192$$
$$y = 12{\cdot}702\,B - 6{\cdot}038\,A = 0{\cdot}2793$$
$$1 - x - y = 0{\cdot}6015$$

$$\frac{x}{1-x-y}\,7{\cdot}96 = 1{\cdot}577$$

$$\frac{y}{1-x-y}\,9{\cdot}28 = 4{\cdot}309.$$

Also in 1 g der Lösung:

0·119 g Kaliumtartrat
0·279 „ Natriumtartrat.

In 100 Mol Wasser:

1·58 Mol Kaliumtartrat
4·31 Mol Natriumtartrat.

$$\frac{\text{Anzahl Mol Kaliumtartrat}}{\text{Anzahl Mol Natriumtartrat}} = 0.37.$$

Bei Lösungen, die gesättigt sind für Seignettesalz allein, gestaltet sich die Analyse natürlich einfacher. Man braucht nur eben die Lösung mit etwas Schwefelsäure einzudampfen, zu glühen und die Summe des $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ zu wägen, wobei man zu berücksichtigen hat, dass das:

Mol. Gewicht von	K_2SO_4	$= 174·3$
„ „ „	Na_2SO_4	$= 142·2$
Mol. Gewicht von	$K_2SO_4 + Na_2SO_4$	$= 316·5$
„ „ „	Kaliumtartrat	$= 226·3$
„ „ „	Natriumtartrat	$= 194·1$.

Zusammengefasst gebe ich jetzt die Versuchsdaten:

I. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Natriumtartrat.

1. Temp. 20·9°.
Gewicht der Lösung: 3·088 g
Gewicht $KCl + NaCl$ = 0·7616 g
enthaltend: 0·4299 g Chlor.

2. Temp. 20·9°.
Gewicht der Lösung: 4·398 g
Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·0770 g
enthaltend: 0·6087 g Chlor.

3. Temp. 38·0°.
Gewicht der Lösung: 2·815 g
Gewicht $KCl + NaCl$ 0·8977 g
enthaltend: 0·4814 g Chlor.

4. Temp. 50·0°.
Gewicht der Lösung: 3·275 g
Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·2650 g
enthaltend: 0·6644 g Chlor.

5. Temp. 50·0°.
Gewicht der Lösung: 3·452 g
Gewicht $KCl + NaCl$ 1·3250 g
enthaltend: 0·6945 g Chlor.

II. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Kaliumtartrat.

1. Temp. 26·6°.
   Gewicht der Lösung: 2·996 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·1870 g
   enthaltend: 0·5741 g Chlor.
2. Temp. 26·6°.
   Gewicht der Lösung: 3·964 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·5614 g
   enthaltend: 0·7557 g Chlor.
3. Temp. 48·3°.
   Gewicht der Lösung: 3·483 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·4560 g
   enthaltend: 0·7279 g Chlor.
4. Temp. 48·3°.
   Gewicht der Lösung: 3·426 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·4448 g
   enthaltend: 0·7227 g Chlor.

III. Lösungen, gesättigt an Kalium- + Natriumtartrat.

1. Temp. 59·7°.
   Gewicht der Lösung: 3·603 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·5974 g
   enthaltend: 0·8307 g Chlor.
2. Temp. 59·7°.
   Gewicht der Lösung: 3·118 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·3947 g
   enthaltend: 0·7252 g Chlor.
3. Temp. 80·0°.
   Gewicht der Lösung: 2·465 g
   Gewicht $KCl + NaCl$ = 1·1600 g
   enthaltend: 0·6187 g Chlor.

IV. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz:

1. Temp. 18·0°.
   Gewicht der Lösung: 4·369 g
   Gewicht $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ = 1·1740 g
2. Temp. 38·0°.
   Gewicht der Lösung: 4·394 g
   Gewicht $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ = 1·6374 g

Übersichtstabelle der für die verschiedenen Löslichkeiten gefundenen Zahlen.

I. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Natriumtartrat.

	20·9°		38·0°	50·0°	
1 g der Lösung: g Kaliumtartrat	0·119	0·117	0·258	0·369	0·365
g Natriumtartrat	0·279	0·280	0·247	0·239	0·238
100 Mol. Wasser: Mol. Kaliumtartrat	1·58	1·55	4·15	7·49	7·34
„ Natriumtartrat	4·31	4·30	4·63	5·67	5·56
Mol. Kaliumtartrat : Mol. Natriumtartrat	0·37	0·36	0·90	1·32	1·32

II. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Kaliumtartrat.

		26·6°		48·3°	
1 g der Lösung:	g Kaliumtartrat	0·563	0·558	0·515	0·518
	g Natriumtartrat	0·042	0·043	0·131	0·133
100 Mol. Wasser:	Mol. Kaliumtartrat	11·33	11·14	11·57	11·82
	„ Natriumtartrat	0·99	1·01	3·42	3·55
Mol. Kaliumtartrat:	Mol. Natriumtartrat	11·46	11·07	3·38	3·33

III. Lösungen, gesättigt an Natriumtartrat + Kaliumtartrat.

		59·7°		80·0°
1 g der Lösung:	g Kaliumtartrat	0·443	0·447	0·397
	g Natriumtartrat	0·252	0·254	0·347
100 Mol. Wasser:	Mol. Kaliumtartrat	11·53	11·90	12·33
	„ Natriumtartrat	7·65	7·90	12·57
Mol. Kaliumtartrat:	Mol. Natriumtartrat	1·52	1·52	0·98

IV. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz.

		18.0°	38·0°
1 g der Lösung:	g Kaliumtartrat	0·192	0·266
	g Natriumtartrat	0·165	0·228
100 g Mol. Wasser:	Mol. Kaliumtartrat	2·38	4·20
	„ Natriumtartrat	2·38	4·20
Mol. Kaliumtartrat:	Mol. Natriumtartrat	1	1

Aus den Zahlen 0·36 und 0·90 für das Verhältnis zwischen der Anzahl Mol. Kaliumtartrat und Mol. Natriumtratrat (Kurve I) findet man durch Extrapolation und aus 0·90 und 1·32 durch Intrapolation für die Temperatur, bei welcher das Verhältnis gleich 1 ist, etwa 41°, wo die Löslichkeitskurve für Seignettesalz sich der von Seignettesalz + Natriumtartrat anschliesst (s. S. 39).

Die folgenden Figuren 2 und 3 sind die mittels der Zahlen aus obigen Tabellen dargestellten graphischen Vorstellungen.

Versuchen wir jetzt das Gleichgewicht an der Hand der sogenannten Phasenregel von Gibbs zu betrachten.

Sie besagt, dass, wenn man n Körper hat, man für ein vollständiges Gleichgewicht des Zusammentretens von $(n+1)$ Phasen bedarf, für einen singulären Punkt oder Übergangspunkt $(n+2)$ Phasen.

Hat man weniger, wie $(n+1)$ Phasen, so hat man ein unvollständiges Gleichgewicht.

In unserem Fall haben wir drei Stoffe, nämlich Wasser, Kaliumtartrat und Natriumtartrat. Die Phasen sind, wenn wir stets oberhalb des Gefrierpunktes arbeiten: Lösung, Dampf, Kaliumtartrat, Natriumtartrat und Seignettesalz. Vollständiges Gleichgewicht haben wir also,

wenn nebeneinander $3 + 1 = 4$ Phasen existieren. Weil bei Lösungen stets 2 Phasen als Lösung und Dampf vorhanden sind, so wird die Bedingung für vollständiges Gleichgewicht das Vorhandensein von $4 - 2 = 2$ Bodenkörpern.

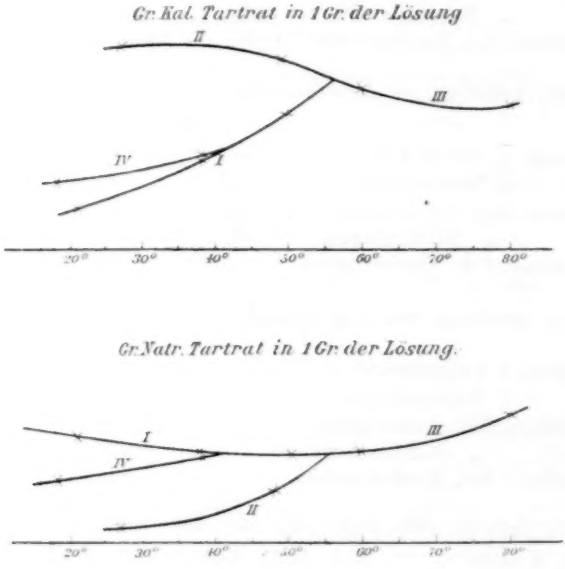


Fig. 2.

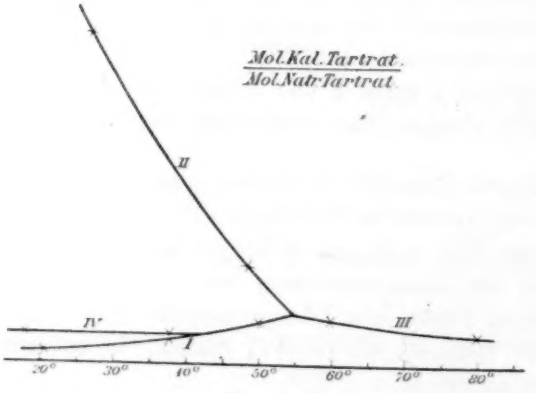


Fig. 3.

Wir haben also drei verschiedene Lösungen: Die erste ist gesättigt in Bezug auf Seignettesalz plus Natriumtartrat. Die zweite ist eine gesättigte Lösung von Seignettesalz plus Kaliumtartrat, die dritte eine

solche von Natriumtartrat plus Kaliumtartrat. Diese drei Fälle bilden die hier möglichen Kombinationen von zwei Bodenkörpern (Seignettesalz, Natriumtartrat und Kaliumtartrat). Die zugehörigen Löslichkeitskurven müssen sich beim Übergangspunkt 55° schneiden, und die Lösungen werden bei dieser Temperatur identisch.

Dieser Punkt ist, weil dort fünf Phasen zusammentreten (die drei Salze, Lösung und Dampf), ein Quintupelpunkt.

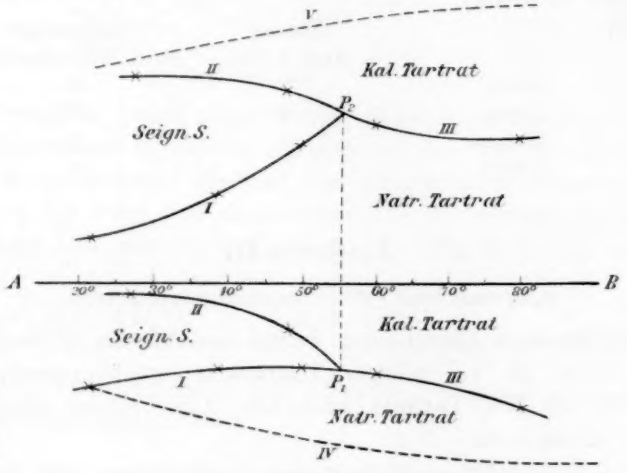


Fig. 4.

Wandelt man Fig. 3 in die Projektionsfigur 4 um[1]), so dass die Projektion auf der Vertikalebene, also von AB nach oben, den Gehalt an Kaliumtartrat, und die Projektion auf der Horizontalebene, also von AB nach unten, den Gehalt an Natriumtartrat darstellt, so bekommt man die Projektion einer räumlichen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse, die gewisse Vorteile bietet. Darin bedeuten:

1. Punkt P. Der Umwandlungspunkt. Sättigung an drei Körpern.
2. Linien. Vollständiges Gleichgewicht. Sättigung an zwei Körpern.
   - I Sättigung an Seignettesalz + Natriumtartrat
   - II „ „ „ + Kaliumtartrat
   - III „ „ Kaliumtartrat + Natriumtartrat.
3. Ebenen zwischen den Linien. Sättigung an einem Körper.
   - Ebenen zwischen I und II: Sättigung an Seignettesalz
   - „ „ I „ III: „ „ Natriumtartrat
   - „ „ II „ III: „ „ Kaliumtartrat.

[1]) J. H. van't Hoff, l. c. S. 14.

Die Ebene zwischen I und III wird weiter begrenzt von der Linie IV in der Horizontalebene, die eine Lösung angiebt, gesättigt an Natriumtartrat.

Die Ebene zwischen II und III wird auch begrenzt von der Linie V in der Vertikalebene, die eine Lösung angiebt, gesättigt an Kaliumtartrat[1]).

4. Der Körper, umschlossen von den Ebenen. I, II; I, III; II, III; ungesättigte Lösungen.

Also:

	Phasen Nach Gibbs:	Bodenkörper Nach Meyerhoffer:
Punkt	5	3
Linien	4	2
Ebenen	3	1
Körper	2	0

Abschnitt II.

Spaltung von *r*-Natriumammoniumtartrat.

Auch auf diese Umwandlung wurde zunächst die Aufmerksamkeit gelenkt, durch die bei höherer Temperatur aus konzentrierten Lösungen des $Na.NH_4$-Tartrats erfolgende Ausscheidung eines nadelförmigen Krystallisats.

Während zunächst an Bildung eines sauren Salzes unter Ammoniakverlust gedacht werden könnte, stellte sich bald heraus, dass auch in stark mit Ammoniak übersättigten Lösungen dasselbe Krystallisat entsteht.

Fig. 5.

Äusserst schwierig war das Salz von der ihm anhaftenden sehr konzentrierten Mutterlauge zu befreien, und so schien seine Analyse anfangs auf ein Doppelsalz hinzuweisen.

Beim Arbeiten schliesslich in einem Rohr von nebenstehender Gestalt gestaltete sich die Reindarstellung in folgender Weise.

Das Natriumammoniumtartrat wird mit ganz wenig Wasser und etwas Ammoniak eingeschmolzen, dann bis zum völligen Verschwinden des Doppeltartrats bei etwa 100° erwärmt und schliesslich sehr langsam abgekühlt, bis ein gut ausgebildetes Krystallisat von Nadeln entstanden ist. Es gelingt jetzt die an Doppelsalz stark übersättigte Lösung durch Umkehren des Rohres von den Nadeln zu trennen, ohne dass sich Doppeltartrat ausscheidet.

[1]) Die Linien IV und V sind punktiert angegeben, weil keine genauen Werte in der Litteratur vorliegen.

Wird jetzt allmählich bis oberhalb der Umwandlungstemperatur bei etwa 60° erhitzt, wobei das Rohr in umgekehrter Stellung bleibt und so die Mutterlauge abfliesst, so lässt sich durch Abbrechen der Spitze die Mutterlauge entfernen und, indem die mit Nadeln gefüllte Abteilung auf 100° erhitzt wird, ein reines Produkt erhalten.

Dasselbe war fast ammoniakfrei und hatte den für Natriumtartrat ($Na_2C_4H_4O_6.2H_2O$) berechneten (als Sulfat gewogenen) Natriumgehalt:

	Na	NH_3
Nr. 1	19·3%	0·66%
Nr. 2	—	0·7
Berechnet	20	—

Entsprechend gelang es durch sehr allmähliches Einengen oberhalb 60° ein Krystallisat zu erhalten, das neben den Nadeln von Natriumtartrat gut ausgebildete Krystalle von Ammoniumtartrat enthielt, erkennbar an der Form und an Abwesenheit von Aschenrückstand.

Es liegt also eine Spaltung in die Einzeltartrate vor, nach der Gleichung:

$$2\,NaNH_4.C_4H_4O_6.4\,H_2O \rightleftarrows Na_2C_4H_4O_6.2\,H_2O + (NH_4)_2C_4H_4O_6 + 6\,H_2O,$$

derjenigen beim gewöhnlichen Seignettesalze (s. Seite 38) und bei den Doppelracematen entsprechend.

Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

In gewöhnlicher Weise zeigte sich hier die Umwandlung durch eine bedeutende Volumzunahme zwischen 58° und 59°. Um damit den Nachweis zu verbinden, dass dieselbe von Natriumtartrat als Spaltungsprodukt herrührt, wurde ein zweites Dilatometer unter Zusatz von diesem Salz beschickt. Beide zeigten ein vollkommen analoges Verhalten.

Zeit	Temp.	Dilatometer I	Dilat. II (mit *Na*-Tartrat)
$12.^{18}$	59°	83·0	45·2
$12.^{22}$	„	84·5	46·0
$12.^{30}$	„	87·0	47·9
$12.^{41}$	„	90·0	49·3
$12.^{49}$	„	97·0	50·6
$1.^{4}$	„	99·5	51·0
$1.^{12}$	„	101·0	51·0
$1.^{16}$	58·5°	98·0	50·5
$2.^{7}$	„	99·0	50·4
$2.^{32}$	58°	96·5	50·0
$5.^{8}$	„	80·0	45·5

Also in beiden Fällen Steigung, Stillstand, Rückgang bei resp. 59°, 58·5 und 58°.

Die Frage nach gleichzeitiger Ausscheidung des NH_4-Tartrats wird durch nachstehenden Versuch mit Zusatz von Ammoniumtartrat entschieden:

$1.^{10}$	56°	22·2
$1.^{30}$	57°	23·2
$1.^{34}$	58°	25·0
$1.^{40}$	„	27.9
$1.^{44}$	57·5°	26·7
$2.^{33}$	„	26·6
$2.^{42}$	57°	26·0
$3.^{26}$	„	23·5

Die ganz geringe Erniedrigung der Umwandlungstemperatur rührt wohl her von einer kleinen Verunreinigung des Ammoniumtartrats an Bitartrat.

Tensimetrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Beim Umwandlungspunkt werden die Tension der an Doppelsalz + Einzelsalz gesättigten Lösung und die Krystallwassertension des Doppelsalzes einander gleich[1]). Man misst bei verschiedenen Temperaturen die Differenz, die zwischen diesen Tensionen besteht, und untersucht schliesslich, bei welcher Temperatur sie gleich null wird.

Die Bestimmung geschah mittels eines Tensimeters von etwas verbesserter Form[2]).

Die Gleichheit der Maximaltension der gesättigten Lösung und des Krystallwassers, welche die Umwandlung von $Na.NH_4$ Tartrat in die Einzeltartrate begleitet, liess sich so ebenfalls nachweisen.

Nur muss durch Zusatz von Ammoniumbitartrat die Ammoniaktension auf ein Minimum zurückgedrängt werden.

Dementsprechend war die Füllung einerseits:

4 g $Na.NH_4$. Tartrat, 2 g NH_4. Bitartrat, 0.3 g H_2O.

Andrerseits: 2 g $Na.NH_4$. Tartrat, 2 g NH_4. Bitartrat, 2 g teilweise entwässertes Salz.

Das Tensimeter wurde in einem Herwigschen Bad[3]) erhitzt. Die sehr bedeutende Druckdifferenz, welche beim Erwärmen anfangs auftrat, würde ein Übersteigen des Öls bei etwa 40° veranlasst haben, falls

[1]) J. H. van't Hoff, l. c. S. 45.
[2]) Diese Zeitschr. **17**, 52; J. H. van't Hoff, l. c. S. 45.
[3]) Herwig, Pogg. Ann. **137**; J. H. van't Hoff, l. c. S. 47.

demselben nicht durch lokale Überhitzung des Wasserbads vermittelst Dampfheizung in der Umgebung der mit trocknem Salz beschickten Abteilung vorgebeugt worden wäre.

Beim weiteren Erhitzen nahmen dann die Druckdifferenzen ab.

Zeit	Temp.	Druckdifferenz
$11.^{30}$	56°	+ 14·1 cm Öl
12	„	12·6
2	„	11·8
$2.^{30}$	„	12·0
3	57·7°	8·0
$3.^{15}$	„	5·8
$3.^{30}$	„	5·0
$4.^{30}$	58·6°	2·2
5	59°	0·8
$5.^{5}$	„	−0·3
$5.^{45}$	„	−0·2.

Auch hier ist also in der Nähe von 59° der Umwandlungspunkt gefunden.

Abschnitt III.

Beziehung zwischen Umwandlungswärme und Dampftension bei Seignettesalz.

Bei krystallwasserhaltigen Salzen kann man aus der Änderung der Dampfspannung mit der Temperatur die Wärme berechnen, die entbunden wird, wenn das trockne Salz sich mit Wasser verbindet.

Vriens[1]) hat mit Erfolg bei einem Doppelsalz, Kupribikaliumchlorid, also in einem komplizierteren Fall, die Wärmetönung der Umwandlung des Kupribikaliumchlorid in Kuprikaliumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bestimmt.

Die Frage liegt auf der Hand, ob es auch beim Seignettesalz möglich ist die Wärme zu berechnen, welche entwickelt wird, wenn das Seignettesalz sich in Natriumtartrat, Kaliumtartrat und Wasser spaltet.

Frowein hat dargethan, dass man bei krystallwasserhaltigen Salzen, ebenso wie schon früher bei Verdampfung, Schmelzung, Dissociation chemischer Verbindungen gefunden war, die Thermodynamik anwenden kann.

Man findet nämlich bei krystallwasserhaltigen Salzen, deren Zersetzung man doch als eine Dissociation auffassen kann, auch eine gute Übereinstimmung zwischen den nach einer thermodynamischen Formel und aus direkten kalorimetrischen Versuchen berechneten Werten[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 195. [2]) Frowein, Diese Zeitschr. **1**, 5; Dissociatie van kristalwaterhoudende zouten. Dissertatie, Amsterdam.

Ich habe auch das nämliche für Seignettesalz versucht.

Nach dieser Formel ist die Bindungswärme zwischen Salz und 1 Mol. (flüssigem) Wasser:

$$q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{F_1}{F_2}$$

in welcher F_1 und F_2 die Verhältnisse bedeuten zwischen der Dampfspannung des Salzes und der Wasserdampfspannung (Spannungsverhältnisse) bei der Temperaturen T_1 und T_2.

Die Messung der Spannung geschieht mit einem Tensimeter, mit Öl gefüllt.

Man füllt die Kugeln auf der einen Seite mit teilweise entwässertem Seignettesalz, auf der anderen Seite mit konzentrierter H_2SO_4. Nachdem zwei gleich beschickte Apparate einige Tage mehrmals auf verschiedene Temperaturen erhitzt und wieder abgekühlt worden waren, war die schliessliche Beobachtung folgende:

Nach zweistündigem Erhitzen:

Zeit		Druckdifferenz in cm App. I	App. II	Mittel
11	18·80°	9·17	9·24	9·20
Erhitzt auf 32°, dann abgekühlt auf		31·05°		
12	31·05°	22·48	22·49	
1.30		22·50	22·50	22·50
Abgekühlt auf 25°, dann erhitzt auf		25·70°		
2.30	25·70°	15·29	15·30	
3.30		15·27	15·26	15·26
Abgekühlt auf 20°, dann erhitzt auf		20·95°		
4.30	20·95°	10·67	10·70	
5.30		10·66	10·67	10·66

Die Dichte des Öls war bei 33·0° 0·9046
13·9° 0·9167
und der Ausdehnungskoëffizient pro Grad 0·000634.

Somit die Dichte des Öls bei:

18·80°	0·9136
20·95°	0·9122
25·70°	0·9092
31·05°	0·9058

Wir wollen jetzt die Formel:

$$q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{F_1}{F_2}$$

anwenden.

Um für q immer einen positiven Wert zu bekommen, muss das Spannungsverhältnis gleichmässig mit der Temperatur wachsen.

Die Maximumspannung des Wasserdampfes ist bei:

18·80°	1·612 cm
20·95°	1·841 „
25·70°	2·452 „
31·05°	3·347 „

Die Spannungsverhältnisse sind:

$$\text{bei } 18{\cdot}80°: \quad \frac{9{\cdot}20 \times 0{\cdot}9136}{13{\cdot}6 \times 1{\cdot}612} = 0{\cdot}3834$$

$$\text{bei } 20{\cdot}95°: \quad \frac{10{\cdot}66 \times 0{\cdot}9122}{13{\cdot}6 \times 1{\cdot}841} = 0{\cdot}3884$$

$$\text{bei } 25{\cdot}70°: \quad \frac{15{\cdot}26 \times 0{\cdot}9092}{13{\cdot}6 \times 1{\cdot}452} = 0{\cdot}4159$$

$$\text{bei } 31{\cdot}05°: \quad \frac{22{\cdot}50 \times 0{\cdot}9058}{13{\cdot}6 \times 3{\cdot}347} = 0{\cdot}4477.$$

Die drei letzten Zahlen nehmen regelmässig zu, die erste ist offenbar etwas zu hoch.

Berechnen wir jetzt q für die verschiedenen Temperaturintervalle.

$$q\,{}^{18{\cdot}80°}_{31{\cdot}05°} = \frac{2 \times 304{\cdot}05 \times 291{\cdot}8}{12{\cdot}25} \log \frac{0{\cdot}4477}{0{\cdot}3834} = 2245 \text{ Kal.}$$

$$q\,{}^{20{\cdot}95°}_{25{\cdot}70°} = \frac{2 \times 298{\cdot}7 \times 293{\cdot}75}{4{\cdot}75} \log \frac{0{\cdot}4159}{0{\cdot}3884} = 2527 \text{ Kal.}$$

$$q\,{}^{25{\cdot}70°}_{31{\cdot}05°} = \frac{2 \times 304{\cdot}05 \times 298{\cdot}7}{5{\cdot}35} \log \frac{0{\cdot}4477}{0{\cdot}4159} = 2502 \text{ Kal.}$$

Man kann auch q berechnen aus den Zahlen, die Berthelot in seinem „Essai de méchanique chimique“ Tome I für die Lösungswärme von Kalium- und Natriumtartrat und Seignettesalz in viel Wasser angiebt.

Gelöst in 200 Mol. Wasser, ist die Wärmetönung von:

1 Mol.	Natriumtartrat	$2\,aq = -$ 5900 Kal.
1 „	Kaliumtartrat	$^1/_2\,aq = -$ 5600 „
1 „	Seignettesalz	$4\,aq = -$ 12300 „

q gilt für den Fall, wenn 1 Mol. Wasser sich mit Kalium- und Natriumtartrat zu Seignettesalz verbindet, welche nach folgender Gleichung stattfindet:

$$H_2O + {}^2/_{11}\,K_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2\,aq + {}^2/_{11}\,Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\,aq = \\ = {}^4/_{11}\,NaKC_4H_4O_6 \cdot 4\,aq.$$

q findet man dann aus folgender Gleichung:

$$q - {}^{4}/_{11} \cdot 12300 = - {}^{2}/_{11} (5900 + 5600)$$
$$\text{oder } q = 2373 \text{ Kal.},$$

also in guter Übereinstimmung mit den aus den Versuchen mit dem Tensimeter gefundenen Zahlen.

Anhang.

Über ein neues Hydrat des Natriumtartrats.

Die Untersuchung des mir zufällig (s. S. 35) in Händen gelangten Natriumtartrats mit 3 Mol. Wasser ist nicht ganz zum Abschluss gekommen, weil mir schliesslich beim Arbeiten und Krystallisieren das betreffende Salz ausging.

Es fand sich in der Sammlung vor und bildete sich anfangs aus den heissgesättigten Seignettesalzlösungen. Es schien aber, nachdem im Arbeitsraum längere Zeit mit Bihydrat gearbeitet war, nicht mehr zur Abscheidung zu gelangen.

Aus eben diesem Grunde seien hier unter einigem Vorbehalt die gemachten Einzelbeobachtungen zusammengestellt.

Wie auf Seite 36 angegeben, hat die Analyse einen Krystallwassergehalt von 3 Mol. ergeben. Die Krystalle bildeten grosse glasklare Stücke vom Schmelzpunkt 60°.

Etwas von diesem Salz wurde geschmolzen. Nach Abkühlung auf 45° krystallisierten Nadeln aus. Diese wurden schnell auf einem Heisswassertrichter abgesogen und zwischen Filtrierpapier gepresst.

Sie enthielten, der Wasserbestimmung gemäss, 2 Mol. Wasser.

1·629 g bei 110° getrocknet, verloren 0·2714 g H_2O, also 16·7%, indem $Na_2C_4H_4O_6.2aq$ 15·7% H_2O enthält.

Es war mir später unter keinen Umständen möglich, obwohl ich mich zum Aussäen noch etwas übergebliebenen Salzes bedienen konnte, das Trihydrat zurückzubekommen.

Wenn ich in die gesättigte, sehr weit abgekühlte Lösung des Bihydrats Krystalle des Trihydrats hineinwarf, so schieden sich auf diesen Krystallen doch die spitzigen Nadeln des Bihydrats aus, und die Trihydratkrystalle verschwanden ganz.

Während nach dem oben Mitgeteilten das Bihydrat sich dem Trihydrat gegenüber als eine stabile Form zu verhalten schien und schliesslich das Trihydrat nicht mehr zur Ausscheidung gelangt, sei dennoch einer bis dahin unerklärten Beobachtung Erwähnung gethan, die ich anfangs gemacht, und die ich aus Mangel an Material nicht weiter verfolgen konnte.

Als ganz im ersten Stadium der Untersuchung das Trihydrat geschmolzen wurde und nach Einbringen von Bihydrat sich letzteres ausschied, fand beim Filtrieren in einem Heisswassertrichter Rückbildung des Trihydrats statt.

Ob hier eine ganz neue Form vorliegt, oder ob an eine Umwandlungstemperatur, oder vielleicht daran gedacht werden muss, dass die Lösung des Trihydrats anfangs sich anders verhält und dann zur Neubildung von Trihydrat geeignet ist, möge dahin gestellt bleiben.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. van't Hoff für seine freundliche Unterstützung meinen besten Dank abzustatten.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, April 1897.

Bestimmung des osmotischen Druckes mittels Dampfdruckmessungen.

Von

Arthur A. Noyes und **Charles G. Abbot.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. Zweck der Untersuchung. — I. Theoretischer Teil: 2. Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck. 3. Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit. — II. Experimenteller Teil: 4. Wahl und Bereitung des Lösungsmittels und der gelösten Substanzen. 5. Versuchsmethode zur Bestimmung des Dampfdruckes. 6. Versuchsmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts. 7. Die experimentellen Daten. 8. Berechnung der osmotischen Arbeit und des osmotischen Druckes. 9. Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration. 10. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Zweck der Untersuchung.

Bekanntlich ist die direkte Messung des osmotischen Druckes mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und dementsprechend haben die wenigen mit diesem Ziele ausgeführten Versuche[1]) fast keine genauen zuverlässigen Resultate geliefert. Deshalb hat man schon am Anfang nach thermodynamischen Beziehungen gesucht, welche die Berechnung dieser höchst wichtigen Grösse aus anderweitigen Daten gestatten würden. Dazu haben die Dampfdruckverminderung, die Gefrierpunkterniedrigung u. s. w. gedient. Allein man erfährt, wie Nernst[2]) neulich betont hat, aus diesen Beziehungen stets die osmotische Arbeit, nicht unmittelbar den Druck selbst, denn die so berechnete osmotische Arbeit stellt ein Produkt des osmotischen Druckes mit einer experimentell nicht messbaren Volumänderung dar, nämlich derjenigen der Lösung, welche stattfindet, wenn man eine bestimmte Menge Lösungsmittel zu einer unendlich grossen Menge der betreffenden Lösung hinzusetzt. Allerdings ist von verschiedenen Forschern der Druck aus der Arbeit berechnet worden, jedoch stets unter unbewiesenen Annahmen. So z. B. haben Arrhenius[3]) und Dieterici[4]) den in Betracht kommenden Volumfaktor dadurch zu ermitteln versucht, dass sie die beim Zusatz

[1]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. — Adie, Journ. Chem. Soc. **59**, 344.

[2]) Theoretische Chemie, S. 209.

[3]) Diese Zeitschr. **10**, 92. [4]) Wied. Ann. **50**, 67.

des Lösungsmittels zu einer endlichen Menge Lösung stattfindende Volumänderung bestimmten. Schon die Thatsache, dass die Kontraktion von der zugesetzten Menge in hohem Grade abhängig ist, hätte eine Warnung vor diesem Fehler geben können. Von anderen Autoren[1]) ist ebenso willkürlich angenommen worden, dass die Volumänderung der Lösung mit dem Volum des hinzugesetzten Lösungsmittels wesentlich identisch sei. Nernst[2]) und Abegg[3]) scheinen dagegen sich dieser Willkürlichkeit bewusst zu sein, und der letztere verzichtet sogar ganz auf die Berechnung des Druckes aus der Arbeit.

Übrigens beruhen die bisherigen thermodynamischen Berechnungen der osmotischen Arbeit selbst meistens auf gewissen annähernden Voraussetzungen, wie der Gültigkeit der Gasgesetze bei dem Dampf des Lösungsmittels, der Vernachlässbarkeit der Verdünnungswärme u. s. w.

Es ist nun der Zweck dieser Abhandlung erstens, theoretisch zu zeigen, wie der wahre osmotische Druck berechnet werden kann, und was die Beziehung desselben zu der osmotischen Arbeit ist, und zweitens experimentelle Messungen des Dampfdrucks mitzuteilen, welche unter solchen Verhältnissen ausgeführt worden sind, dass man daraus die osmotischen Drucke sogar von konzentrierten Lösungen berechnen kann, ohne dabei irgend welche unbewiesenen Annahmen machen zu müssen.

I. Theoretischer Teil.

2. Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck.

Die bisherigen Ableitungen der Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und Dampfdruck stützen sich alle auf die Betrachtung der bei einem isothermen Kreisprozess resp. einer virtuellen Änderung des Gleichgewichts stattfindenden Energieumwandlungen. Um eine Beziehung zu dem osmotischen Druck selbst zu erhalten, kann man sich aber des zweiten Hauptsatzes in einer anderen Gestalt bedienen, nämlich in derjenigen, welche besagt, dass beim Gleichgewicht unkompensierte Intensitätsunterschiede nirgendwo vorkommen dürfen[4]).

Betrachten wir die in der beistehenden Figur 1 geschilderte Einrichtung und die dabei herrschenden Gleichgewichte. Das Gefäss G

[1]) Z. B. Schilling, Programm der k. k. Staatsoberrealschule in Olmütz für 1893—1894.

[2]) Theoretische Chemie, S. 209.

[3]) Diese Zeitschr. **15**, 250.

[4]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **10**, 366. 379.

enthalte ein reines Lösungsmittel, gleichfalls sei das senkrechte Rohr R bis zu der Höhe h mit demselben gefüllt. An der Stelle h befinde sich nun eine feste halbdurchlässige Wand, und darauf eine unendlich dünne Schicht irgend einer Lösung in dem vorher erwähnten Lösungsmittel. Wenn Gleichgewicht erreicht wird (was durch eine Konzentrationsänderung der Lösung durch das Ein- resp. Austreten des Lösungsmittels durch die Wand zu stande kommt), muss offenbar der osmotische Druck P der Lösung (welcher bei der mathematischen Behandlung gewöhnlich als der gesamte Druckunterschied zwischen Lösung und Lösungsmittel definiert worden ist[1]), dem hydrostatischen Druck gleich und entgegengesetzt sein. Letzterer ist aber gleich dem Gewicht der gehobenen Säule des Lösungsmittels vermindert um den Dampfdruck (p_0) des Lösungsmittels und vermehrt um denjenigen (p) der Lösung. Das heisst, wenn s die Dichtigkeit des Lösungsmittels und h_1 die Höhe der osmotischen Säule oberhalb des Flüssigkeitsniveaus im Gefässe bedeuten:

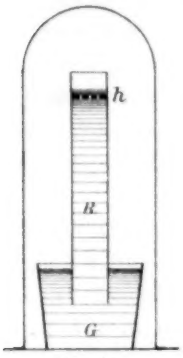


Fig. 1.

$$P = \int_0^{h_1} s\,dh - (p_0 - p).$$

Mit fast absoluter Genauigkeit kann man

$$s = s_0 - \frac{ds}{dh}(h_1 - h)$$

setzen, indem man $\frac{ds}{dh}$ als konstant betrachtet. In dieser Formel bedeutet s_0 die Dichtigkeit des Lösungsmittels am obersten Teil der Säule, also praktisch diejenige bei gewöhnlichem Druck. Durch Integration und Einführung des Kompressionskoëffizienten $\left(k = \frac{ds:s}{dP}\right)$ und Berück-

[1]) Diese übliche Definition scheint uns jedoch ganz unzweckmässig zu sein, denn darnach ist der osmotische Druck keine einheitliche physikalische Grösse, sondern eine mathematische Summe dreier unabhängigen Eigenschaften, nämlich des wahren (auf die halbdurchlässige Wand von den gelösten Molekeln ausgeübten) osmotischen Druckes, des Dampfdruckes des Lösungsmittels und desjenigen der Lösung, welche drei Dinge z. B. ganz verschiedenen Temperaturgesetzen folgen. Sämtliche Zustandsgleichungen werden sich natürlich auf den wahren osmotischen Druck beziehen. Ein zweiter Nachteil der Definition besteht darin, dass die energetischen Beziehungen zu anderweitigen Grössen eine weniger einfache Gestalt annehmen, als nach der rationellen Definition der Fall wäre. Da aber die zwei Begriffe gewöhnlich nur um eine für praktische Zwecke vernachlässigte Grösse verschieden sind, bleiben wir bei dem üblichen, um Verwirrung zu vermeiden.

sichtigung davon, dass in dem Korrektionsglied der zweiten Ordnung s gleich s_0 und P gleich $h_1 s$ gesetzt werden können, erhält man:

$$P = h_1 s_0 \left(1 + \frac{P}{2} k\right) - (p_0 - p). \tag{1}$$

Damit Gleichgewicht bestehe, müssen aber auch die Dämpfe der Lösung und des Lösungsmittels überall den gleichen Druck haben, denn sonst fände eine Destillation statt, wodurch das osmotische Gleichgewicht gestört würde und ein Perpetuum mobile entstände. Nun nimmt der Druck des Lösungsmittels p_0 oberhalb seiner Oberfläche mit zunehmender Höhe stetig ab, und zwar um den Betrag des Gewichts der unterliegenden Dampfsäule, d. h. wenn δ die Dichte des Dampfes bedeutet:

$$dp = -\delta dh,$$

oder:

$$h_1 = \int_p^{p_0} \frac{dp}{\delta} = \frac{1}{M} \int_p^{p_0} v\, dp, \tag{2}$$

wo M das Molekulargewicht und v das Molekularvolum des Dampfes des Lösungsmittels bezeichnet. Und wenn, wie oben, h_1 die Höhe der osmotischen Säule bedeutet, ist p gleich dem Dampfdruck der Lösung. Substituiert man diesen Wert von h_1 in Gleichung (1), so erhält man:

$$P = \left(1 + \frac{P}{2} k\right) \frac{s_0}{M} \int_p^{p_0} v\, dp - (p_0 - p). \tag{3}$$

In diesem Ausdruck sind sämtliche Grössen zweiter Ordnung berücksichtigt worden. Bei praktischen Anwendungen wird man aber gewöhnlich diese vernachlässigen können, ohne den Betrag der experimentellen Fehler zu überschreiten. Zum Beispiel bei einer normalen Lösung in Äther, dessen Kompressionskoëffizient (0·000156) ungewöhnlich gross ist, beträgt das Glied $\frac{P}{2} k$ ungefähr 0·0017. Seine Vernachlässigung bedingt also einen Fehler von bloss 0·17 %. Übrigens kann das Glied $(p_0 - p)$ bei Versuchen bei niedriger Temperatur stets fortgelassen werden. Bei unseren Versuchen mit ätherischen Lösungen bei 12·9° beträgt es zum Beispiel bloss von $1^1/_2$ bis 2 Promille des Wertes des osmotischen Druckes.

Lässt man diese Grössen zweiter Ordnung fort, so lautet Formel (3) folgendermassen:

$$P = \frac{s_0}{M} \int_p^{p_0} v\, dp. \tag{4}$$

Eine dem oben beschriebenen ähnliche osmotische Anordnung ist schon früher von Duhem[1]) und von Gouy und Chaperon[2]) angewandt worden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden liegt aber darin, dass in dem einen Falle die halbdurchlässige Wand oben am Gipfel, im anderen Falle unten am Fusse des Rohres angebracht wird. Letztere Anordnung ist zur Ermittelung der Beziehung zwischen Dampf- und osmotischem Druck deswegen nicht geeignet, weil die zwei Eigenschaften sich nicht auf die gleiche Lösung, sondern auf Lösungen verschiedener Konzentrationen beziehen, denn die Konzentration und der osmotische Druck ändern sich mit der Höhe um einen bedeutenden Betrag, wie von Lorentz[3]) und noch bestimmter von Guglielmo[4]) gezeigt worden ist. Das Ausserachtlassen dieser Thatsache führt auf ganz eigentümliche Ergebnisse, so z. B. zu den Schlüssen, dass der osmotische Druck einer Lösung eine Funktion ihres spezifischen Gewichts ist, und dass derselbe von der Tiefe der halbdurchlässigen Wand unterhalb der Oberfläche des Lösungsmittels abhängt[5]).

3. Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit.

Aus Gleichung (3) bezüglich des osmotischen Druckes und dem von verschiedenen Verfassern schon früher abgeleiteten Ausdruck für die beim Hinauspressen eines Mols des Lösungsmittels geleistete osmotische Arbeit ergiebt sich unmittelbar die Beziehung zwischen diesen zwei Grössen. Der strenge Ausdruck für diese osmotische Arbeit π_M lautet nämlich folgendermassen[6]):

$$\pi_M = \int_p^{p_0} v\,dp - (p_0 V_0 - pV), \qquad (5)$$

worin p, p_0 und v die frühere Bedeutung haben und V_0 das Volum eines Mols des flüssigen Lösungsmittels und V die Volumänderung der Lösung, wenn ihr diese Menge Lösungsmittel hinzugesetzt wird, bedeuten. Durch Vereinigung dieser Gleichung mit Gleichung (3) unter Berücksichtigung der Thatsache, dass $M \div s_0$ gleich V_0 ist und dass

[1]) Journal de physique (2) **6**, 136.
[2]) Ann. chim. phys. (6) **13**, 124.
[3]) Diese Zeitschr. **7**, 37. [4]) Diese Zeitschr. **11**, 282.
[5]) Vergl. Duhem (2) **6**, 140.
[6]) Vergl. Duhem, Journ. de physique (2) **6**, 405. — Gouy und Chaperon, Ann. chim. phys. (6) **13**, 121.

man in dem kleinen Korrektionsglied $(p_0 V_0 - pV)\ V_0$ gleich V setzen kann, ergiebt sich die fast absolut genaue Beziehung:

$$\pi_M = P \frac{V_0}{1 + \frac{P}{2} k}. \qquad (6)$$

Da nun in dieser Gleichung das Glied $\frac{P}{2} k$ selbst bei sehr konzentrierten Lösungen kaum 1 % erreichen dürfte, so lässt sich der Satz aussprechen, dass innerhalb der bei den bisherigen Untersuchungen vorhandenen Versuchsfehler Druck und Arbeit einander einfach proportional sind. Eine Korrektion wegen der Kontraktion der Lösung beim Vermischen mit dem Lösungsmittel, wie sie von einigen Autoren angebracht wurde, ist somit überflüssig und unrichtig. Weiterhin erweist sich nach diesem Satz als unzutreffend die auf kinetische Betrachtungen gestützte Vermutung von Nernst[1]), dass bei der Berechnung des Druckes aus der Arbeit das grosse von den Molekeln des Lösungsmittels eingenommene Volum zu berücksichtigen sei.

Endlich sei auch erwähnt, dass durch die Feststellung dieses Satzes der Einwand von Abegg[2]) gegen den Inhalt einer früheren Abhandlung von einem[3]) von uns entkräftet wird. Der Einwand bezieht sich darauf, dass in jener Abhandlung, welche die Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen erörterte, die Gefrierpunktserniedrigung als Mass des osmotischen Druckes (statt der Arbeit) angesehen wurde. Diese Annahme trifft aber nach den vorhergehenden Auseinandersetzungen zu, so lange Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Arbeit besteht, und dass letztere Proportionalität bei mässig konzentrierten Lösungen innerhalb der Versuchsfehler stattfindet, geht aus Abeggs eigenen Berechnungen hervor. Die damals formulierten Sätze, dass die Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration innerhalb der betrachteten Grenzen durch die lineare Gleichung $P(v - d) = k$ ausgedrückt wird, und dass die Konstante d von der Grösse der Molekeln abhängt, behalten somit ihre Gültigkeit bei.

II. Experimenteller Teil.

Wahl und Bereitung des Lösungsmittels und der gelösten Substanzen.

Bei der Besprechung des osmotischen Druckes nach Gleichung (4) ist, wie vorher erwähnt, die Kenntnis drei verschiedenartiger Grössen

[1]) Theoretische Chemie, S. 209.

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 254. [3]) Noyes, Diese Zeitschr. **5**, 53.

erforderlich, nämlich des spezifischen Gewichtes des Lösungsmittels der Dampfdrucke der Lösung und des Lösungsmittels, und der Beziehung zwischen molekularem Dampfvolum und Druck. Diese letzte Beziehung ist von Ramsay und Young[1]) für Äther bei 12·9° und 50° und für Essigsäure bei 50° ermittelt worden. Von diesen zwei Lösungsmitteln war der Äther zu unserem Zweck am geeignetsten, weil er leichter rein darstellbar und weniger hygroskopisch ist, und weil er bei der betreffenden Temperatur einen grösseren Dampfdruck besitzt. Wir wählten somit diese Substanz als Lösungsmittel und 12·9° als Versuchstemperatur.

Der Äther für unsere Versuche wurde folgendermassen bereitet. Acht Liter Kahlbaumschen, über Natrium destillierten Äthers wurden einige Male mit verdünnter Kalilauge und dann zwanzigmal mit je kleinen Quantitäten destillierten Wassers gewaschen und mit grossen, zweimal erneuerten Mengen Chlorcalcium während einiger Tage stehen gelassen. Dann destillierte man etwa neun Zehntel des Äthers über dieses Salz aus einem Wasserbad ab und behandelte ihn zweimal mit einem grossen Überschusse metallischen Natriums. Nach einigen Tagen destillierte man ihn wieder von dieser Substanz ab und benutzte das Destillat zu den Dampfdruck- und Dichtigkeitsmessungen.

Betreffs seiner Reinheit ist anzuführen, dass dasselbe noch eine kleine Gasentwickelung mit frischem Natrium aufwies, dass aber die ganze Menge zwischen 34·75° und 34·80° bei 760 mm in Übereinstimmung mit den Angaben von Ramsay und Young (34·72° bei 763 mm) und Raoult[2]) (34·70° bei 760 mm) überging, dass sein Dampfdruck bei 12·9° im Mittel zu 329·90 mm gefunden wurde, während Ramsay und Young den Wert 330·48 mm erhielt, und dass sein spezifisches Gewicht bei derselben Temperatur 0·7206 betrug, welche Zahl mit derjenigen von Kopp (0·721) fast identisch ist.

Bei der Wahl der gelösten Substanzen waren folgende Punkte zu berücksichtigen. Erstens muss offenbar die Substanz bei der Versuchstemperatur nicht einen merklichen Dampfdruck haben. Zweitens muss sie in Äther leicht löslich sein, damit das Auflösen nicht zu lange dauere, und dass der Umfang der Konzentrationsänderungen gross sei. Drittens muss sie in reinem Zustand leicht erhaltbar sein, und viertens ist es wünschenswert, dass sie keine Neigung zur Association besitze, soweit dieses vorauszusagen ist.

---

[1]) Philosophical Transactions **178**, 63.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 354.

Als scheinbar geeignete Substanzen wandten wir das Naphtalin und das Azobenzol an, und zwar ein schönes käufliches Präparat der ersteren und ein aus Alkohol umkrystallisiertes käufliches Präparat der letzteren. Die Reinheit beider Substanzen wurde durch ihren während des Schmelzens konstant bleibenden Schmelzpunkt festgestellt, welcher beim Naphtalin bei 79·60—79·64° und beim Azobenzol bei 67·06° lag. Die hohen Siedepunkte dieser Körper (218° und 293°) schliessen die Möglichkeit eines merklichen Dampfdrucks in Lösung bei 12·9° aus.

5. Versuchsmethode zur Bestimmung des Dampfdruckes.

Um den Dampfdruck zu bestimmen, bedienten wir uns einer dynamischen Methode, indem wir den Druck, worunter die Lösungen bei 12·9° siedeten, direkt massen. Eine Überlegung der Verhältnisse zeigte, dass, um die gewünschte Genauigkeit bei den kleinen Verminderungen zu erreichen, der Druck bis auf 0·02 mm bestimmt und die Temperatur des Siedens bis auf 0·002° konstant gehalten werden muss.

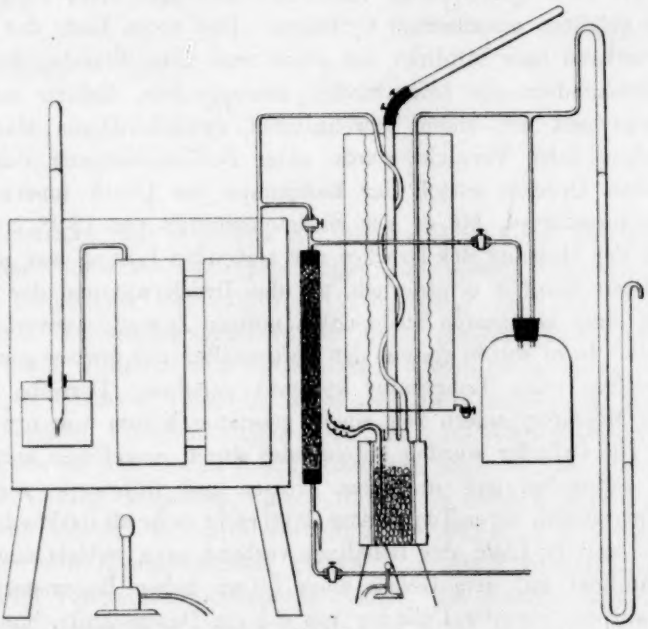


Fig. 2.

Unser Apparat zur Messung des Dampfdrucks bestand aus drei Teilen, die Vorrichtungen zum Sieden, zur Druckmessung und zur Temperaturbestimmung. Mit Ausnahme des letztgenannten Teils wird er

in der beistehenden Zeichnung (Fig. 2) schematisch dargestellt. Der Siedeapparat sei zunächst beschrieben.

Um ein regelmässiges Sieden zu erreichen, wandten wir die von Beckmann empfohlenen Kunstgriffe an. Das Siedegefäss war ein Glascylinder 15 cm hoch und 5 cm im Durchmesser, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen war. Der obere Teil desselben wurde mit drei Hälsen versehen, worin ein Kühlrohr, ein Rohr zur Einführung der Substanzmengen und die thermometrische Einrichtung respektive eingesetzt wurden. Das Gefäss wurde mit Granaten etwa zur Hälfte gefüllt und stets mit ungefähr 125 ccm Äther beschickt. Bei einer so grossen Menge Flüssigkeit war die durch das Sieden stetig verdampfte Menge unbedeutend. Um das Gefäss vor äusseren Wärmeeinflüssen zu schützen, wurde es mit einem hohlcylindrischen metallischen Mantel umgeben, worin man Äther bei ungefähr derselben Temperatur (12·9°), wie im Gefäss selbst herrschte, mittels einer kleinen Flamme kochen liess. Um die Dämpfe vom Gefäss und Mantel zu kondensieren, passierten sie zwei spiralförmige Kühlrohre innerhalb eines 40 cm hohen mit Eis gefüllten metallischen Cylinders. Das obere Ende des Mantelrohres verband man luftdicht mit einer zwei Liter-Flasche, um plötzliche Druckänderungen beim Sieden auszugleichen, sodann mit einer Luftpumpe und mit einem gewöhnlichen zweischenkligen Manometer. Am Anfang jedes Versuchs wurde unter Berücksichtigung des atmosphärischen Druckes mittels der Luftpumpe der Druck innerhalb des Mantels vermindert, bis er der Siedetemperatur von 12·9° entsprach.

Bei der Messung des Druckes der siedenden Lösung war natürlich viel grössere Sorgfalt erforderlich, um den Druck während der zur Erreichung eines konstanten Siedepunkts nötigen Zeit ganz unveränderlich zu halten. Dazu wurde erstens der Luftbehälter viel grösser genommen, und zweitens seine Temperatur konstant gehalten. Derselbe bestand aus fünf Messingcylindern von einem gesamten Volum von etwa zwölf Litern. Die Cylinder wurden miteinander durch eingelötete metallische Röhren verbunden und in einem grossen mit Rührwerk versehenen Wasserthermostat, deren Temperatur (28°) nicht mehr als 0·03° schwankte.

Das weitere Ende des Behälters verband man mittels eines Bleirohrs luftdicht mit dem Gefäss eines 50 cm hohen Barometers. Das Gefäss war ein eiserner Cylinder von 6·5 cm Durchschnitt, und darin setzte man mit Hilfe einer eingeschraubten Stopfbüchse mit Gummipackung ein mit ausgekochtem Quecksilber gefülltes Glasrohr ein. Um die Quecksilbersäule bei einer bekannten gleichförmigen Temperatur zu haben, stellte man das ganze Barometer (bis nahe an die Oberfläche

des Quecksilbers) in den Thermostaten hinein. An dem oberen Teil des Glasrohrs zeichnete man einen Bezugsstrich und las die Höhe der Säule in Bezug auf diesen mittels eines Kathetometers ab. Um dieses Barometer zu kalibrieren, wurden dasselbe und der offene Schenkel eines frisch ausgekochten Heberbarometers gleichzeitig mit dem Luftbehälter in Verbindung gesetzt und Ablesungen an beiden Barometern bei verschiedenen Drucken gemacht.

Um die Temperatur der siedenden Lösung zu bestimmen, trachteten wir zuerst ein Beckmannsches Thermometer zu benutzen. Dasselbe erwies sich aber zu unserem Zweck ganz ungeeignet, indem es in hohem Masse durch äussere Druckänderungen und Nachwirkungen beeinflusst wird. Anstatt dessen konstruierten wir ein Widerstandsthermometer, welches in sehr befriedigender Weise funktionierte. Die ganze thermometrische Einrichtung ist in der beistehenden Fig. 3 geschildert. Das

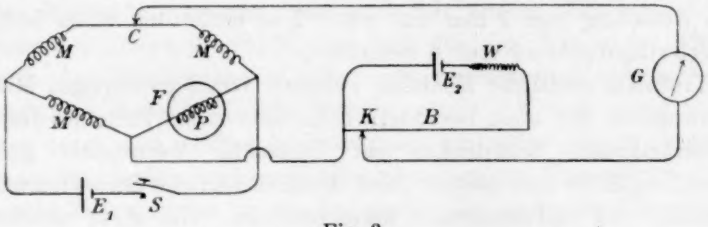


Fig. 3.

Prinzip desselben war dasjenige der Wheatstoneschen Brücke. Ein Arm davon bildete ein auf einem engen 8 cm langen Glasrohre längs der Axe gewundener Platindraht von 2 m Länge und etwa 100 Ohm Widerstand. Diese Platinspule *P*, mit einem Mantel aus Kupferdrahtnetz geschützt, wurde in dem Siedegefäss *F* mittels eines Stabes, welcher durch einen Gummipfropfen in einem der Hälse durchging, befestigt. Durch denselben Pfropfen gingen noch die zwei Kupferleitungsdrähte, welche beide an den Enden des Platindrahts unter der Oberfläche der siedenden Lösung angelötet waren, damit die zwei Kontakte gleiche Temperatur hätten. Die drei übrigen Arme *M* der Brücke bestanden aus Spulen von Manganindraht, dessen Widerstand bekanntlich einen sehr kleinen Temperaturkoëffizienten besitzt. Es genügte deshalb vollständig die Temperatur dieser Spulen auf 0·03° konstant zu halten, was durch Einführung derselben in den Thermostaten innerhalb eines kleinen metallischen mit Öl gefüllten und mit Rührwerk versehenen Cylinders erreicht wurde. Um das Widerstandsthermometer ein für allemal einzustellen, brachte man die Platinspule mit einem Quecksilber-

thermometer in ein Ölbad bei 12·9° zusammen, hob die Temperatur des die Manganinspulen enthaltenden Thermostaten auf 28° und schaltete in einen Zweig der Brücke einen Draht von einem Ohm Widerstand und 30 cm Länge ein. Auf diesem Draht befand sich ein verschiebbarer Kontakt C, welcher das eine Ende des Galvanometerstromkreises bildete. Nachdem die Spulen die gehörigen Temperaturen erreicht hatten und die thermoelektromotischen Kräfte in dem Stromkreise in der unten zu beschreibenden Weise kompensiert worden waren, bewegte man den Kontakt, bis das Galvanometer G keinen Ausschlag zeigte, und klemmte ihn an der entsprechenden Stelle des Drahtes fest. Findet somit bei einer wirklichen Messung kein Ausschlag statt, so weiss man, dass die Temperatur der siedenden Lösung 12·9° beträgt.

Das angewandte Galvanometer war ein Spiegelinstrument mit vier Spulen, je zwei parallel, mit einem Widerstand von 100 Ohm. Seine Empfindlichkeit war so gross, dass ein Strom von 8×10^{-9} Amperen einen Ausschlag von 1 mm auf einer 1 m entfernten Skala bedingte. Die Schwingungsdauer war 4 Sekunden.

Trotzdem sämtliche Kontakte zwischen verschiedenartigen Metallen mit Ausnahme des oben besonders besprochenen am Ende des Galvanometerstromkreises befindlichen auf konstanter Temperatur gehalten wurden, ergab es sich jedoch, dass thermoelektrische Ströme merkliche Ausschläge des Galvanometers hervorbrachten. Um diese unschädlich zu machen, wurde in den Galvanometerstromkreis eine kleine kompensierende elektromotorische Kraft eingeschaltet. Dieses geschah mittels eines zweiten galvanischen Elements E_2 in Verbindung mit einer Drahtbrücke B und einem grossen Widerstand W.

Um eine Messung zu machen, wird zunächst der Kontakt K verschoben, bis kein Ausschlag des Galvanometers mehr stattfindet. Dann schliesst man den Schlüssel S und beobachtet, ob dadurch ein Ausschlag hervorgebracht wird. Ist dieses der Fall, so ist die normale Siedetemperatur 12·9° des Äthers noch nicht erreicht.

Die Zuverlässigkeit des Widerstandsthermometers wurde dadurch bewiesen, dass tägliche Beobachtungen während einer Woche über den siedenden Druck von reinem Äther innerhalb 0·05 mm übereinstimmten. Betreffs seiner Empfindlichkeit mag erwähnt werden, dass aus derjenigen des Galvanometers (oben angegeben) und aus dem Temperaturkoëffizienten des Widerstands der Platinspule es berechnet wurde, dass eine Temperaturänderung der letzteren um 0·001° einen Ausschlag von 1·4 mm auf der Galvanometerskala bedingen muss, wenn die elektromotorische Kraft 1·4 Volt, der thatsächlich angewandten, gleich war.

Die aufzulösende Substanz schmolz man in Stäbe von etwa 1 cm Durchmesser, wog dieselben einzeln und führte sie in ein einseitig geschlossenes Glasrohr ein. Dieses Rohr wurde dann umgekehrt und mittels eines Gummischlauches mit dem oberen Ende eines senkrechten in einem der Hälse des Siedegefässes befestigten Glasrohres verbunden. Mittels zwei Klemmschrauben auf dem Gummischlauch konnte man dann die (neun oder zehn) Portionen einzeln hineinfallen lassen, ohne den Apparat zu öffnen.

Eine Versuchsreihe wurde folgendermassen ausgeführt. Man brachte zunächst mittels einer ausgewogenen Pipette 125 ccm Äther in das Siedegefäss hinein und notierte dabei seine Temperatur, um der Ausdehnung wegen eine Korrektion[1]) an das Gewicht anbringen zu können. Man verband sogleich das Siedegefäss mit den Kühl- und Beschickungsröhren durch dicken, mit ein wenig Vaselin geschmierten Gummischlauch. Das Kühlrohr umgab man mit kleinen Eisstücken. Den äusseren Mantel um das Siedegefäss verband man auch mit seinem Kühler und verminderte den Druck innerhalb desselben, bis das Manometer 330 mm anzeigte. Aus dem Siedegefäss selbst entfernte man auch sehr vorsichtig die Luft, bis derselbe Druck erreicht wurde. Mittels einer kleinen Flamme unter dem Gefäss brachte man den Äther in ein langsames regelmässiges Sieden und ermittelte nach einigen Minuten durch das elektrische Thermometer, ob die Temperatur der siedenden Lösung 12·9° betrug. Wenn nicht, wurde Luft allmählich hineingelassen (event. entfernt und nachher langsam hineingelassen), bis kein Galvanometerausschlag stattfand. Dann las man am Kathetometer die Höhe des Bezugsstriches und der Quecksilbersäule im Manometer ab und notierte gleichzeitig die Zeit, die Temperatur des Thermostaten und den im äusseren Mantel herrschenden Druck. Nach Intervallen von einigen Minuten wiederholte man die Druckmessung unter einer neuen Einstellung, bis die Ablesungen bis auf 0·02 mm konstant blieben. Dann liess man eine Portion der aufzulösenden Substanz hineinfallen, brachte die Temperatur durch Druckänderung wieder auf 12·9° und bestimmte den entsprechenden Druck genau wie vorher. Es erforderte gewöhnlich 30—50 Minuten, um den Wert für jede Lösung zu erhalten.

6. Versuchsmethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Um die Konzentration der verschiedenen Lösungen auf ein bestimmtes Volum zurückzuführen, war es notwendig, ihr spezifisches Ge-

[1]) Dazu wurden Kopps Beobachtungen (Pogg. Ann. **72**, 231) benutzt.

wicht zu ermitteln. Die Bestimmungen desselben führte man folgendermassen aus. Man bereitete zuerst die Lösungen dadurch, dass man eine gewogene Menge der zu lösenden Substanz in eine tarierte Flasche einführte, eine passende Menge Äther hinzufügte und die Flasche nach dem Schliessen und gutem Umschütteln wieder wog. Dann blies man mittels einer Spritzflascheneinrichtung einen Teil der zu 0° abgekühlten Lösung in ein Sprengel-Ostwaldsches Pyknometer hinein, stellte letzteres in ein Wasserbad bei 12°·9 und verband, nachdem die Temperatur erreicht und die Flüssigkeit zur Marke gebracht wurde, kleine vorher gewogene Glaskugeln mittels Gummischlauch mit den zwei Enden des Pyknometers, um die Ausdehnung der Lösung ohne Verlust zu gestatten. Nun trocknete man das Pyknometer ab und wog es so schnell wie möglich. Jedesmal wurden zwei solche Duplikatbestimmungen gemacht, und diese stimmten stets innerhalb eines 0·1 Prozent miteinander überein.

7. Die experimentellen Daten.

Es seien zunächst die Versuchswerte der Dampfdruckerniedrigung zusammengestellt. Die erste Spalte der folgenden Tabelle 1 enthält die Nummer der zugesetzten Portionen der gelösten Substanz, die zweite das Gewicht der einzelnen Portionen in Grammen, die dritte („Konzentration" betitelt) das Verhältnis des Gesamtgewichts der zugesetzten Substanz zu demjenigen des Äthers, die vierte die am Kathetometer abgelesenen Dampfdruckerniedrigungen in Centimetern, und die fünfte dieselben Werte mit dem Faktor 1·037 multipliziert, um gleichzeitig die Quecksilbersäule auf 0° zu reduzieren und die Korrektion wegen der Änderung des Quecksilberniveaus im Barometergefäss anzubringen.

Die Dichtigkeitsbestimmungen der ätherischen Lösungen der zwei Substanzen sind in der Tabelle 2 dargestellt. „Konzentration" hat dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Tabellen. Unter „Dichtigkeit" ist das bei 12·9° gemessene auf Wasser bei 4° bezogene spezifische Gewicht zu verstehen. Die Zahlen sind stets Mittelwerte aus zwei innerhalb eines 0.1 Prozent übereinstimmenden Messungen.

Um die mehreren Reihen von Dampfdruckmessungen in eine einzige mittlere Reihe zu vereinigen, konstruierte man die Kurve, welche sämtliche Werte der Dampfdruckverminderung am besten darstellte[1]), und

[1]) Es zeigte sich, dass die Dampfdruckerniedrigung der zweiten Naphtalinreihe durchweg etwa 0·075 cm kleiner als diejenigen der übrigen drei Reihen war, weshalb diese Reihe ausser bei den konzentriertesten Lösungen ganz ausser acht gelassen wurde.

Tabelle 1.

Portion No.	Gewicht einzelner Portionen	Konzentration	$p_0 - p$ unkorrigiert	$p_0 - p$ korrigiert
		Naphtalin.		
		Erste Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 89·31.		
1	3·1990	0·0358	0·700	0·726
2	3·4740	0·0747	1·347	1·397
3	7·9743	0·1640	2·685	2·784
4	3·8070	0·2066	3·230	3·350
		Zweite Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 89·42.		
1	0·8568	0·0096	0·192	0·199
2	2·1800	0·0340	0·555	0·575
3	3·8394	0·0781	1·325	1·374
4	2·6587	0·1066	1·779	1·845
5	3·0621	0·1409	2·260	2·344
6	2·6059	0·1700	2·696	2·796
7	2·7788	0·2011	3·121	3·236
8	3·7645	0·2432	3·675	3·811
		Dritte Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 89·03.		
1	0·5672	0·0064	0·150	0·156
2	1·2505	0·0204	0·374	0·388
3	4·1816	0·0674	1·240	1·286
4	2·8908	0·0998	1·701	1·764
5	2·5533	0·1285	2·145	2·224
6	3·9299	0·1727	2·784	2·887
		Vierte Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 88·88.		
1	0·3856	0·0043	0·108	0·112
2	1·3858	0·0199	0·406	0·421
3	1·8347	0·0406	0·782	0·811
4	1·5239	0·0577	1·070	1·110
5	2·3930	0·0846	1·508	1·564
6	1·9931	0·1071	1·887	1·957
7	2·8587	0·1392	2·305	2·390
		Azobenzol.		
		Erste Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 88·88.		
1	3·1278	0·0352	0·448	0·465
2	1·7658	0·0551	0·703	0·729
3	2·0575	0·0782	0·982	1·018

Portion Nr.	Gewicht einzelner Portionen	Konzentration	$p_0 - p$ unkorrigiert	$p_0 - p$ korrigiert
		Zweite Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 88·84.		
1	1·5805	0·0178	0·247	0·256
2	1·6575	0·0364	0·462	0·479
3	2·5946	0·0656	0·839	0·870
4	2·5825	0·0947	1·177	1·221
5	2·7385	0·1256	1·479	1·534
6	2·7155	0·1561	1·808	1·875
7	2·5947	0·1853	2·107	2·185
8	2·7611	0·2164	2·409	2·498
9	3·1967	0·2524	2·742	2·843
		Dritte Reihe.		
		Gewicht des Äthers: 89·17.		
1	0·7983	0·0089	0·117	0·121
2	2·2640	0·0343	0·417	0·432
3	2·6388	0·0639	0·782	0·811
4	2·8700	0·0961	1·147	1·189
5	2·5672	0·1249	1·465	1·519
6	2·4838	0·1528	1·765	1·830
7	2·5794	0·1817	2·060	2·136
8	2·7713	0·2128	2·342	2·429
9	2·8313	0·2445	2·623	2·720
10	2·4700	0·2722	2·870	2·976

Tabelle 2.

Naphtalin				Azobenzol	
Konzentration	Dichtigkeit	Konzentration	Dichtigkeit	Konzentration	Dichtigkeit
0·0514	0·7336	0·2243	0·7700	0·0587	0·7369
0·0674	0·7375	0·2432	0·7764	0·1215	0·7528
0·0800	0·7418	0·2589	0·7766	0·2053	0·7714
0·1392	0·7539	0·2699	0·7796	0·2621	0·7841
0·1406	0·7536				
0·1761	0·7617				

bestimmte mittels derselben die Werte des Dampfdruckes, welche gewissen ganzen Konzentrationsprozenten entsprechen. Und in ähnlicher Weise wurden die gehörigen Dichtigkeitswerte erhalten. Die folgende Tabelle 3 stellt die Resultate dar. Konzentration, Dampfdruck und Dichtigkeit haben dieselbe Bedeutung wie vorher.

Betreffs der Genauigkeit dieser Daten lässt sich folgendes sagen. Wie oben erwähnt, sind die Dichtigkeitswerte sicherlich bis auf 0·1 % genau. Bei den Dampfdruckmessungen sind die Fehler entsprechend der experimentellen Bestimmungsweise dieser Grössen am zweckmässig-

Tabelle 3.

Konzentration	Naphtalinlösung		Azobenzollösung	
	Dampfdruck	Dichtigkeit	Dampfdruck	Dichtigkeit
0·00	33·048	0·7206	33·048	0·7206
0·01	32·822	0·7232	32·909	0·7234
0·02	32·625	0·7258	32·774	0·7262
0·03	32·433	0·7283	32·645	0·7290
0·05	32·069	0·7330	32·387	0·7345
0·07	31·723	0·7376	32·142	0·7399
0·10	31·239	0·7443	31·792	0·7473
0·13	30·780	0·7512	31·457	0·7548
0·16	30·342	0·7578	31·132	0·7617
0·20	29·788	0·7663	30·721	0·7704
0·24	29·271	0·7746	30·333	0·7792
0·27			30·062	0·7859

sten in zwei Teilen zu betrachten, indem man erstens den absoluten Fehler in dem Dampfdruck des reinen Äthers und zweitens die Fehler in den Dampfdruckerniedrigungen ermittelt. Für den Dampfdruck des Äthers benutzten wir den sorgfältig bestimmten Wert (33·048) von Ramsay und Young, welcher wahrscheinlich bis auf $^1/_2$ % genau ist.

Als Mass der Fehler in den Erniedrigungen kann man die Abweichungen der einzelnen Werte unserer verschiedenen Versuchsreihen von den durch die Kurve dargestellten Mittelwerten ansehen, denn sämtliche konstante Fehler in der Methode u. s. w. fallen in der Dampfdruck*differenz* meistenteils fort. Eine Betrachtung dieser Abweichungen zeigt nun, dass der absolute Wert derselben etwas, aber doch nur langsam mit der Konzentration zunahm, und wir haben deshalb der verhältnismässig kleinen Anzahl der Messungen halber das Genauigkeitsmass nicht für jeden einzelnen Konzentrationswert, sondern für jedes Drittel des ganzen Konzentrationsumfangs ermittelt. Die auf diese Weise bestimmten mittleren Abweichungen (oder wahrscheinlichen Fehler) der Erniedrigungen $(p_0 - p)$ sind nun 0·007 cm für die Konzentrationen 0·01 bis 0·07, 0·010 cm für diejenigen von 0·10 bis 0·16 und 0·015 cm für die grösseren Konzentrationen. Die entsprechenden prozentischen Fehler sind, z. B. bei der Naphtalinreihe, wie folgt: Konzentration 0·01, Fehler 3·1 %; 0·02, 1·6 %; 0·05, 0·7 %; 0·10, 0·6 % und 0·15 bis 0·24, 0·4 %. Bei dem Azobenzol sind der kleineren Erniedrigungen wegen die denselben Konzentrationen entsprechenden prozentischen Fehler ungefähr anderthalbmal so gross.

Die später anzuwendenden Daten von Ramsay und Young[1]) über die Dampfdichte des Äthers bei 12·9° unter verschiedenen Drucken

[1]) Philosophical Transactions 178, 63.

seien auch noch angeführt. Unter „Dichte beob." befinden sich die von den erwähnten Forschern angegebenen relativen Dichtigkeitswerte, welche auf Wasserstoff bei gleicher Temperatur und gleichem Druck bezogen sind. Es mag auch erwähnt werden, dass diese Zahlen aus der Annahme erhalten wurden, dass die normale Dichte des Äthers (bei 78·4° und kleinen Drucken, 75—105 mm bestimmt) gleich 37 ist. Unter „Dichte ber." befinden sich die von uns nach der empirischen Formel: $\delta = 36{\cdot}31 + 0{\cdot}0585\,p$ (δ = relative Dichte, p = Druck in Centimetern) berechneten Werte. Man ersieht, dass dieser Ausdruck die Resultate in befriedigender Weise darstellt. Die Abweichungen, ausser bei der ersten Messung, welche in Anbetracht der Nähe zu dem Sättigungszustand wahrscheinlich ungenau ist, übertreffen 0·1% nicht.

Tabelle 4.

Druck	Dichte beob.	Dichte ber.	Differenz
33·048	—	38·24	—
32·500	38·30	38·21	+ 0·09
30·968	38·08	38 12	— 0·04
26·345	37·83	37·85	— 0·02
20·718	37·53	37·52	+ 0·01
17·030	37·30	37·31	— 0·01

An die obige empirische Gleichung ist noch eine nicht unerhebliche Korrektion anzubringen, und zwar deswegen, weil dieselbe unter der Annahme abgeleitet wurde, dass die normale Dichte des Äthers gleich 37 sei. Nach den neueren Atomgewichtsbestimmungen des Wasserstoffs ergiebt sich aber diese theoretische Dichte zu 36·76, und deswegen müssen die Konstanten der Gleichung in demselben Verhältnis vermindert werden. Wir haben somit:

$$\delta = 36{\cdot}08 + 0{\cdot}0581\,p.$$

Über die Genauigkeit dieser Daten lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Man wird wohl aber nahe genug an die Wahrheit kommen, wenn man den absoluten wahrscheinlichen Fehler in den Dichtewerten gleich $^1/_2$% annimmt und das Verhältnis $\frac{\delta}{\delta_0}$ als wesentlich genau betrachtet.

8. Berechnung der osmotischen Arbeit und des osmotischen Druckes.

Wie wir in dem theoretischen Teil gesehen haben, sind die auf ein Mol M des Lösungsmittels bezogene osmotische Arbeit, π_M und der osmotische Druck P respektive durch folgende Gleichungen mit grosser Annäherung bestimmt:

$$\pi_M = \int_p^{p_0} v\,dp \quad \text{und} \quad P = \frac{s_0}{M}\int_p^{p_0} v\,dp.$$

Um nun die Integration auszuführen, ersetzen wir das Molekulardampfvolum v durch die im letzten Kapitel beschriebene empirische Druckfunktion, nämlich durch den Wert:

$$v = \frac{M}{wp\delta} = \frac{M}{wp(a+bp)},$$

worin w das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff bei 12·9° und 1 cm Druck, $a = 36{\cdot}08$ und $b = 0{\cdot}0581$ ist. Durch Integration erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$P = \frac{s_0}{aw}\log_e \frac{p_0(a+pb)}{p(a+p_0b)}. \qquad (7)$$

Führt man nun die numerischen Werte der Konstanten ein (d. h. $a = 36{\cdot}08$, $b = 0{\cdot}0581$, $p_0 = 33{\cdot}048$, $s_0 = 0{\cdot}7206$, w[1]) $= (0{\cdot}0_4 8987 \times 273{\cdot}1) \div (286{\cdot}0 \times 76)$ und $\log_e [\,] = 2{\cdot}303 \log_{10} [\,]$) und multipliziert noch mit 13·60, dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers, um den osmotischen Druck in Grammen auszudrücken, so erhält man:

$$P = 554010\,(\log_{10}\frac{a+pb}{p} - 0{\cdot}06064).$$

Daraus erhält man die auf ein Gramm bezogene osmotische Arbeit π_1 $(= \pi_M \div M)$ nach der Gleichung:

$$\pi_1 = \frac{P}{s_0}.$$

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse dieser Berechnungen dar. Die angeführten Druckwerte sind in Kilogrammen pro Quadratcentimeter, und die Arbeitsgrössen in Kilogrammcentimetern ausgedrückt.

Tabelle 5.

Konzentration	Naphtalin			Azobenzol		
	P	π_1	Prozentfehler	P	π_1	Prozentfehler
0·01	1·562	2·191	3·2	0·942	1·307	4·8
0·02	2·942	4·120	1·7	1·900	2·637	2·5
0·03	4·293	5·996	1·3	2·825	3·921	1·8
0·05	6·875	9·594	1·0	4·670	6·481	1·3
0·07	9·357	13.05	1·0	6·365	8·833	1·2
0·10	12·88	17·91	0·9	8·874	12·32	1·1
0·13	16·27	22·59	0·9	11·30	15·67	1·0
0·16	19·55	27·18	0·8	13·70	19·02	0·9
0·20	23·79	33·00	0·8	16·45	23·24	0·9
0·24	27·81	38·59	0·8	19·62	27·22	0·9
0·27	—	—		21·65	30·04	0·8

[1]) Morley, Diese Zeitschr. **17**, 98.

Die in der vorstehenden Tabelle angeführten „prozentualen Fehler" sind unter den Annahmen berechnet, dass $(\delta_0 - \delta)$ genau ist und dass die Fehler in p_0 und δ_0 je ein halbes Prozent und diejenigen in $(p_0 - p)$ die oben angegebenen sind.

9. Änderung des osmotischen Druckes mit der Konzentration.

Es bleibt nur noch die allgemeine Bedeutung der Resultate zu betrachten. Es ist von Interesse, erstens unsere berechneten Druckwerte mit den theoretischen Werten für ein vollkommenes Gas von gleichen Konzentrationen zu vergleichen und zweitens die Änderung der Druckwerte mit der Konzentration zu untersuchen, um so mehr, da die Versuche sich bis auf hohe Konzentrationen erstrecken, und da die Werte für die stärksten Lösungen theoretisch und experimentell ebenso genau wie diejenigen für die verdünnteren Lösungen sind.

Gleich am Anfang dieser Untersuchung begegnet man einer den Lösungen eigentümlichen Schwierigkeit, welche darin besteht, dass man nicht weiss, wie die Konzentration zu bestimmen ist. Dazu sind drei Wege vorgeschlagen und benutzt worden, nämlich die Beziehung der molekularen Mengen gelöster Substanz erstens auf ein bestimmtes Gewicht des Lösungsmittels, zweitens auf ein bestimmtes Volum der Lösung und drittens auf eine bestimmte Anzahl gesamter Molekulargewichte, Lösungsmittel und gelöster Substanz. Die zweite Ausdrucksweise scheint vom kinetischen Standpunkt am zweckmässigsten und entspricht derjenigen bei den Gasen $\left(c_2 = \frac{1}{v}\right)$. Die dritte Methode empfiehlt sich bei energetischen Betrachtungen[1]), ist jedoch deswegen nicht unbedingt vorzuziehen, da es sich in diesem Falle um die Ermittelung einer Maschinengleichung handelt.

In Anbetracht dieser Unsicherheit haben wir die Konzentrationen unserer Lösungen nach den drei erwähnten Methoden und das Verhältnis des gehörigen osmotischen Druckes zu jeder derselben berechnet und die Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Darin bedeuten c_1, c_2 resp. c_3 die Anzahl Mol. gelöster Substanz auf ein Kilogramm Lösungsmittel, auf ein Liter Lösung resp. auf ein hundert Mol. Lösungsmittel plus gelöster Substanz. Daneben stehen die Quotienten der osmotischen Drucke durch diese Konzentrationswerte. Die Druck- und Arbeitseinheiten entsprechen denjenigen der vorigen Tabelle.

[1]) Vergl. van Laar, Diese Zeitschr. **15**, 496.

Tabelle 6.

Naphtalinlösung.

Konzentrationen	c_1	c_2	c_3	P	$P:c_1$	$P:c_2$	$P:c_3$
0·01	0·07812	0·0559	0·005748	1·562	20·00	27·93	271·8
0·02	0·1563	0·1112	0·01143	2·942	18·83	26·46	257·3
0·03	0·2344	0·1657	0·01705	4·293	18·32	25·91	251·8
0·05	0·3906	0·2727	0·02809	6·875	17·60	25·21	244·7
0·07	0·5468	0·3769	0·03890	9·357	17·11	24·826	240·6
0·10	0·7812	0·5286	0·05465	12·87	16·48	24·35	235·6
0·13	1·015	0·6752	0·06991	16·27	16·02	24·11	232·7
0·16	1·250	0·8166	0·08467	19·55	15·64	23·94	230·9
0·20	1·563	0·9978	0·1036	23·79	15·22	23·84	229·5
0·24	1·875	1·172	0·1218	27·80	14·83	23·73	228·2
			Azobenzollösung.				
0·01	0·0549	0·0393	0·00405	0·958	17·44	24·35	236.7
0·02	0·1099	0·0782	0·00807	1·900	17·30	24·29	235·6
0·03	0·1648	0·1167	0·01205	2·773	16·82	23·77	230·1
0·05	0·2747	0·1922	0·01993	4·620	16·82	24·04	231·9
0·07	0·3846	0·2660	0·02767	6·349	16·50	23·87	229·4
0·10	0·5495	0·3733	0·03907	8·858	16·12	23·73	226·7
0·13	0·7143	0·4771	0·05020	11·28	15·79	23·64	224·7
0·16	0·8791	0·5770	0·06108	13·66	15·53	23·66	223·6
0·20	1·099	0·7055	0·07520	16·71	15·21	23·69	222·2
0·24	1·319	0·8289	0·0889	19·62	14·88	23·67	220·7
0·27	1·483	0·9181	0·0989	21·68	14·62	23·62	219·2

Betrachten wir zunächst die vorstehenden Resultate mit Rücksicht auf den van't Hoffschen Satz bezüglich der Gleichheit des osmotischen und Gasdrucks bei Lösungen und Gasen von gleicher Konzentration in der Volumeinheit. Denn dieser Satz hat bisher der Unsicherheit der osmotischen Druckwerte wegen bloss eine unvollkommene Bestätigung erhalten. Wir müssen zu diesem Zweck den Wert von pv bei Gasen mit denjenigen von $P:c_2$ $(=Pv)$ bei den Lösungen vergleichen. Der berechnete Wert von pv für Wasserstoff bei 12·9° beträgt nun in den obigen Einheiten (Kilogramm, Liter) 24·27. Bei den Azobenzollösungen mässiger Konzentration ($c_2 = 0{\cdot}04$ bis $0{\cdot}27$) stimmt damit der Wert von $P:c_2$ vollständig, und bei der grössten Konzentration ($c_2 = 0{\cdot}92$) weicht derselbe nur um 3% davon ab. Bei dem Naphtalin zwischen den Konzentrationen 0·50 und 1·17 liegen die gefundenen Werte auch sehr nahe an dem theoretischen Wert, nämlich innerhalb 2% desselben. Sehr merkwürdig ist es aber, dass bei den verdünnteren Naphtalinlösungen die Pv-Werte viel grösser werden und sogar den Wert 27·93 (15% oberhalb des theoretischen) erreichen. Obwohl diese Abweichung

viermal grösser als der geschätzte Betrag des wahrscheinlichen Fehlers ist, legen wir darauf vorläufig (bis auf eine Wiederholung der Messungen, welche von anderer Seite schon in Angriff genommen ist) kein besonderes Gewicht, denn die theoretische Unwahrscheinlichkeit des Resultates und die sehr kleinen Werte der gemessenen Dampfdruckerniedrigungen erwecken Bedenken bezüglich des möglichen Vorhandenseins eines kleinen experimentellen Fehlers im Falle dieser verdünnten Naphtalinlösungen. Davon abgesehen, gilt mit grosser Annäherung bei den beiden untersuchten Substanzen der van't Hoffsche Satz bezüglich der Gleichheit des Druckes im gasförmigen und gelösten Zustande.

Die Frage nach der Änderung der Pv-Werte mit der Konzentration ist gleichzeitig der Hauptsache nach erledigt; doch seien die Resultate hier zusammengefasst. Bei den Azobenzollösungen bleiben diese Werte wesentlich konstant. Mit steigender Konzentration nehmen dieselben allerdings etwas ab, doch beträgt die Abnahme bei der stärksten Lösung (0·92 Mol pro Liter) bloss 3%. Bei den Naphtalinlösungen nehmen die Pv-Werte erst sehr schnell und später viel langsamer ab. Zwischen den Konzentrationen 0·50 und 1·17 weichen z. B. die äussersten Werte bloss um 3% voneinander ab. Von den verdünnten Naphtalinlösungen wieder abgesehen kann man also sagen, dass das Produkt Pv eine bemerkenswerte Konstanz aufweist.

Fast dieselben Werte beschreiben den Gang der $P:c_3$-Werte. Nur ist zu bemerken, dass bei dem Azobenzol die Abnahme mit steigender Konzentration ungefähr zweimal so gross ist. Die $P:c_1$-Werte (Konzentrationsrechnung nach Raoult) dagegen nehmen bei beiden Substanzen um einen sehr erheblichen Betrag stetig ab.

10. Zusammenfassung.

Am Anfang dieser Abhandlung wurde aus den bei einer osmotischen Säule herrschenden Gleichgewichten die genaue Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck abgeleitet, wobei folgender Ausdruck sich ergab:

$$P = \left(1 + \frac{P}{2}k\right)\frac{s_0}{M}\int_p^{p_0} v\,dp - (p_0 - p),$$

worin P den osmotischen Druck und p den Dampfdruck der Lösung, p_0 den Dampfdruck, s_0 die Dichtigkeit, v das molekulare Dampfvolum, M das Molekulargewicht und k den Kompressionskoëffizienten des Lösungsmittels bedeuten. Es erwies sich, dass für praktische Zwecke

ausser bei höchst konzentrierten Lösungen die Glieder $\frac{P}{2}k$ und $(p_0 - p)$ vernachlässigt werden können.

Weiter ergab sich, dass aus einem Vergleich dieser Formel mit dem durch thermodynamische Betrachtungen für die osmotische Arbeit abgeleiteten Ausdruck die früher nicht genau erkannte Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit π_M wie folgt:

$$\pi_M = P \frac{V_0}{1 + \frac{P}{2}k}$$

worin V_0 das Molekularvolum der flüssigen Lösungsmittel bei gewöhnlichem Druck ist. Abgesehen von dem kleinen Einfluss der Kompressibilität sind also Druck und Arbeit einander einfach proportional. Sämtliche Eigenschaften, welche der osmotischen Arbeit proportional sind, sind somit auch ein direktes Mass des osmotischen Druckes, und bei der Berechnung des letzteren ist also keine wesentliche Volumkorrektion irgend welcher Art anzubringen.

Ein Apparat einschliesslich eines speziell konstruierten elektrischen Thermometers und eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Dampfdrucke von Lösungen bei konstanter Temperatur sind auch beschrieben.

Der Dampfdruck und die Dichtigkeit der ätherischen Lösungen von zwei Stoffen, Naphtalin und Azobenzol, sind innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen bestimmt und daraus die entsprechenden osmotischen Drucke berechnet und angeführt worden. Bei dem Azobenzol durchweg und bei den stärkeren Naphtalinlösungen[1]) stimmen die Druckwerte mit denen eines vollkommenen Gases gleicher Konzentration fast vollständig überein. Bei diesen Lösungen besteht übrigens eine nahe Proportionalität zwischen Druck und der auf ein bestimmtes Volum oder auf eine bestimmte Gesamtanzahl Molekulargewichte bezogenen Konzentration. Durch diese Untersuchung ist somit die Richtigkeit der Anwendung der Gasgesetze auf ziemlich konzentrierte Lösungen bestätigt.

[1]) Die verdünnten Naphtalinlösungen zeigten ein anormales Verhalten, welches wahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Boston, Mass. Institute of Technology,
März 1897.

Die chemischen Proportionen. II.

Von

F. Wald (Kladno in Böhmen).

1. Vor einiger Zeit konnte ich darlegen, wie sich die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen aus sehr simplen Prämissen ableiten lassen[1]). Da ich noch manche andere Frage zu behandeln gedenke, empfand ich bald nach dem Erscheinen dieser Arbeit das Bedürfnis, mir alle Prämissen der Ableitung nochmals übersichtlich zusammenzustellen und sie bei dieser Gelegenheit auch möglichst exakt zu formulieren. Diese Zusammenstellung bildete dann den Eingang der hier vorliegenden Abhandlung. Unterdessen ist aber Herrn Bodländers Referat über meine erste Abhandlung erschienen[2]), und es kamen mir auch einige Privatnachrichten über die Auffassung meiner Arbeit durch namhafte Chemiker zu. Ich sah da zu meinem Bedauern, wie ganz falsch von vielen meine Entwicklungen verstanden worden sind, und bin dadurch gezwungen, auf gewisse Dinge ausführlicher zurückzukommen, die ich das erste Mal nur ziemlich kurz behandelt hatte. Es liegt ein Missverständnis vor, welches sich wohl ganz natürlich durch den Umstand aufklärt, dass ich mich seit mehreren Jahren bei meinen Studien den landläufigen Ansichten gänzlich entfremdet habe; auch besitze ich zu wenig Berührungspunkte mit chemischen Kreisen, als dass ich mich noch völlig in die allgemein gewohnten Denkweisen der Chemiker hineinfinden könnte. Manches, was mir heute axiomatisch klar liegt, mag den meisten Fachgenossen noch befremdend klingen oder von ihnen völlig missdeutet werden, während mir eine breitere Darlegung gar nicht als notwendig erscheint. So schreibt Herr Bodländer, nachdem er meine Ableitung der $n+1$-Beziehung bei willkürlichen Mischungen referiert hatte: „Umsetzungen chemischer Verbindungen folgen aber diesem für willkürliche Gemische geltenden Gesetze nicht, da z. B. zwei Salze durch doppelte Umsetzung in zwei andere Salze übergehen können, die vier Körper aber mindestens vier Bestandteile haben. Das

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 253—267.

[2]) Chemisches Centralblatt 739.

liegt daran, dass bei chemischen Umsetzungen die Zusammensetzung der Körper nicht ganz willkürlich ist, sondern die Zusammensetzung von drei an einer Reaktion beteiligten Stoffen die des vierten bestimmt.“ Diese hier (nicht im Originale) gesperrte Begründung ist aber das genaue Gegenteil derjenigen, welche ich gegeben habe, denn sie verwechselt Prämisse und Folgerung. Richtig hätte nach dem Beispiele der doppelten Umsetzung gesagt werden müssen: „Bei chemischen Umsetzungen kann die Anzahl der Bestandteile nie a priori angegeben werden; sie kann also auch gleich oder grösser sein als jene der reagierenden Stoffe. Daher ist die Zusammensetzung dieser Körper nicht ganz willkürlich, und es kann durch die Zusammensetzung von drei an einer Reaktion beteiligten Stoffen die des vierten bestimmt sein.“

Herr Bodländer kommt dann auf Grund seiner falschen Auffassung zu einem ganz abfälligen Urteil über meine Entwicklungen, worüber man sich freilich nicht zu wundern braucht. Dass ich die Sache so wie oben dargelegt und nicht anders verstanden haben wollte, glaubte ich allerdings oft genug gesagt zu haben. Auf S. 260 schrieb ich: „Es ist offenkundig, dass diese ($n + 1$-) Folgerung in keiner Weise auf chemische Prozesse anwendbar ist, denn bei diesen ist die Anzahl der Bestandteile keiner solchen Beschränkung unterworfen.“ Hier wie in den l. c. knapp vorangehenden Sätzen ging also mein Schluss von den Verbindungen zu den Bestandteilen, nicht umgekehrt. Nach Anführung zweier Beispiele sprach ich von der häufigen Auffindung unvermuteter Bestandteile. Ferner schrieb ich auf S. 261: „Durch diese Überlegungen ist erwiesen, dass in den Zahlen ..... irgend welche Beziehungen statthaben müssen, **weil** die Anzahl der chemischen Bestandteile grösser sein kann als die Anzahl der ursprünglichen plus neugebildeten chemischen Individuen.“ Noch einmal kam ich dann auf die Frage zurück, indem ich auf S. 264 sagte: „Dieser letztere Satz ist in einem gewissen Sinne nur der Ausdruck unserer Unwissenheit in chemischen Dingen. Wenn wir mit einer Anzahl chemischer Individuen von noch unerforschter Zusammensetzung zu operieren haben, so wissen wir eben gar nichts über die Anzahl der in ihnen vorkommenden Bestandteile ....“ Endlich habe ich auch auf S. 262—263 darauf hingedeutet, dass Richters Auffassung des Neutralisationsprinzipes bei der Umsetzung von Salzen vielleicht eine andere gewesen sein kann als jene, welche später von Fischer bekundet wurde; ich glaubte, dass man auch aus dieser Bemerkung werde entnehmen können, wie sehr es

mir fern liegt, die Auffassung Fischers neu aufgewärmt zum Verständnis der Proportionen heranzuziehen.

Allerdings muss ich loyal bemerken, dass ich alle diese Bemerkungen nur in gewöhnlichem Drucke habe setzen lassen; aber dies lag eben daran, dass ich gar nicht ahnte, wie fremd immer noch diese einfachen Überlegungen den meisten Fachgenossen geblieben sind. Es ist ein prinzipieller Fehler, wenn man sich bei Betrachtungen so allgemeiner Natur die Anzahl der Bestandteile voraus gegeben denkt, da wir über diese kaum jemals etwas Definitives wissen werden. Jedenfalls müssen wir heute noch damit rechnen, dass unsere „Elemente" in neue zerlegt oder ineinander überführt werden könnten, so wenig wahrscheinlich dies auch sein möge. Wenn sich hervorragende Chemiker über den glatten Umsatz von vier Verbindungen mit vier Bestandteilen ebenso wundern können wie über das Gesetz der Proportionen selbst, so muss ich gestehen, dass ich darin eine Verkehrtheit sehe, die völlig unbegreiflich wäre, wenn man sie nicht jedem von uns anerzogen hätte. Zwei chemische Individuen können sich zu einem einzigen vereinigen oder zu zwei, drei oder noch mehr anderen umsetzen; dabei können diese Stoffe zwei, drei, vier, zehn oder zwanzig Bestandteile enthalten. Daher können auch vier reagierenden Verbindungen vier bekannte Bestandteile entsprechen, und damit ist wohl genügend dargethan, „inwieweit die angegebene empirische Beziehung bei der Umsetzung von vier Stoffen weniger wunderbar ist, als das Gesetz der konstanten Proportionen." Thatsächlich ist diese Bemerkung eine höchst einfache und natürliche, denn die Beobachtung giebt uns zunächst die Zahl der ursprünglichen Stoffe und dann die Zahl der Produkte. Ob und wie die ursprünglichen Körper zusammengesetzt sind, lässt sich anfänglich gar nicht beurteilen; jede Anzahl der Bestandteile kann ihnen zukommen, zwischen beiden Zahlen giebt es keinen Zusammenhang a priori. Es ist gewiss lehrreich, zu sehen, dass selbst der Einwand Fischers gegen die Darlegungen Richters und jener Bodländers gegen meine eigenen dies bestätigt. Fischer konnte nicht einsehen, warum die beiden binären Verbindungen sich nur in zwei andere umsetzen sollen, ohne dass Säure oder Base übrig bleibt; er sah in dem Stattfinden dieser Beziehung einen speziellen empirischen Satz. Genau ebenso verfährt Herr Bodländer, und hat von seinem Standpunkte recht, wobei freilich der Standpunkt selbst ein verfehlter ist; ich wüsste auch nicht, wie ich eine solche Behauptung in einem speziellen Falle begründen sollte. Verbindungen von vier Bestandteilen können auch zu fünfen oder sechsen reagieren, aber auch zu vieren oder dreien. Wissen wir

nur die Auzahl der reagierenden Körper, so vermögen wir noch nicht die Anzahl der Bestandteile anzugeben; daher werden wir auch umgekehrt nie aus der Anzahl Bestandteile die Anzahl der reagierenden Stoffe entziffern können. Der ganze Unterschied ist, dass die Anzahl der reagierenden Stoffe leicht und in jedem speziellen Falle für alle Zukunft verlässlich bestimmt werden kann, während wir über die Anzahl Bestandteile gegenwärtig noch gewiss nicht ein abschliessendes Urteil haben und wahrscheinlich auch nicht so bald haben werden. Daher muss die Anzahl der reagierenden Stoffe die unverrückbare Basis aller Überlegungen über allgemeine Eigenschaften chemischer Verbindungen bleiben. Dass zu einer Reaktion nur eine bestimmte Zahl chemischer Individuen gehört, ist gar nichts Sonderbares; sieht man in einem Falle aus zwei Körpern nur einen neuen entstehen, so giebt es genug andere, wo zwei oder drei daraus werden. In ein falsches Licht wird diese Thatsache erst dann gesetzt, wenn man eine bestimmte Anzahl Bestandteile in ihnen voraussetzt und nun herausklügeln will, warum die Anzahl der sich umsetzenden Stoffe gerade diese und keine andere ist. Dieser falschen Fährte sind aber bisher alle Chemiker gefolgt, und aus diesem Grunde blieb die Denkweise Richters ohne Früchte. Meine Ableitung der Proportionen ist also in dieser Hinsicht gerade auf der Abstraktion von speziellen Fällen und bestimmten Bestandteilen aufgebaut; nicht in einem bestimmten, sondern wenigstens in irgend einem Falle muss eine Umsetzung der vorausgesetzten Art erfolgen können.

Geht man von einer gegebenen Anzahl von Bestandteilen aus und nimmt die $n+1$-Regel dazu, so erscheinen die Proportionen als ein Wunder, welches nur durch die Atomhypothese erklärlich ist; geht man aber von der Anzahl Verbindungen aus und hält sich vor, dass man über die Anzahl Bestandteile nichts Abschliessendes wissen kann, so kommt man mit der $n+1$-Regel zu dem Schlusse, dass die Zusammensetzung dieser Verbindungen irgend einer Regel folgen muss, und das ist alles: wie diese Regel lautet, ist nur noch eine Nebenfrage. Aus Prämissen, welche jedem Anfänger einleuchten, erhält man ein ganz überraschendes, unvermutetes Resultat. Dabei mag es allerdings manchem Leser so ergehen, wie bei Beginn des Studiums des zweiten Hauptsatzes: Wärme geht von selbst nur auf kältere Körper über, daran kann kein Mensch zweifeln; wenn man aber plötzlich sieht, dass aus diesem Satze so weitreichende und unvermutete Schlüsse folgen, fängt man an, nachzugrübeln, ob man vielleicht nicht doch Wärme „von selbst“ auf dem umgekehrten Wege fortbringen könnte.

Die Proportionen sind nur ein kleiner Teil der vielen Beziehungen, welche aus der gegenseitigen Abhängigkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen folgen, und alle diese Beziehungen bleiben ohne Atomhypothese unbegreiflich, wenn man die verkehrte und sachlich ganz ungerechtfertigte Frage stellt, wie gross die Anzahl der reagierenden Stoffe sein müsse, wenn die Anzahl der Bestandteile gegeben ist. Gerade diese Art verkehrter Fragestellung scheint aber der Mehrzahl Chemiker in Fleisch und Blut übergegangen zu sein.

Übrigens ist es leicht, diese Fragestellung in Widerspruch mit den alltäglichsten Erfahrungen zu bringen: wir nehmen im Wasser als Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff, im Schwefeltrioxyd Schwefel und Sauerstoff an; bringen wir das Trioxyd mit Wasser zusammen, so haben wir wenigstens drei Bestandteile. In welchem Verhältnis immer wir auch die beiden Stoffe zusammenbringen mögen, immer müsste nach der $n+1$-Regel wenigstens einer von den Bestandteilen oder eine Verbindung oder Mischung derselben neben der Schwefelsäure zum Vorschein kommen. Es ist also schon der Umstand, dass man Wasser und Trioxyd überhaupt auch nur in einem solchen Verhältnisse zusammenbringen kann, dass nur Schwefelsäure entsteht, ein Beweis dafür, dass man in der Chemie aus der Anzahl Bestandteile nicht die Anzahl der zur Umsetzung erforderlichen Stoffe erschliessen kann. Nach der $n+1$-Regel wäre nichts einfacher, als die Feststellung der Anzahl Bestandteile, da man jedesmal nur die Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Stoffe zu zählen brauchte; nach Abzug der Einheit hätte man schon die mögliche Maximalzahl der Bestandteile.

Das Bestehen einer solchen einfachen Gesetzmässigkeit hätte nichts Unmögliches oder Widersinniges in sich. Jedes Kind ist überzeugt, dass die Gerade die kürzeste Verbindungslinie zwischen zwei Punkten ist, und selbst Tiere handeln darnach; aber die neuere Geometrie zeigt, dass dies auch anders sein könnte. Der eben ausgesprochene geometrische Satz ist daher eine durch die Erfahrung gegebene Thatsache. Analog ist auch das Gelten einer Regel denkbar, wonach die Anzahl Bestandteile stets wenigstens um eins kleiner wäre als die Zahl der reagierenden Stoffe; aber wir finden, dass sie unrichtig ist, und damit ist sie abgethan. Man hat es auch nie für nötig gehalten auszusprechen, dass keine Beziehung zwischen der Anzahl Bestandteile und der Anzahl reagierender Individuen besteht, weil scheinbar gar nichts daran gelegen ist, aber gleichwohl geht dieser Satz in das Bewusstsein eines jeden Anfängers über; schon beim Elementarunterricht in der Chemie wird er täglich

durch das Vorhandensein von ihm bisher unvermuteter Bestandteile überrascht, so dass ihm die Chemie geradezu als die Wissenschaft von den verborgenen Bestandteilen erscheint. Der gereifte Chemiker aber, welcher alles vorhandene Wissen bereits beherrscht, hat dies alles mit der Zeit so gründlich vergessen, dass er es auch dann übersieht, wenn es ausdrücklich und wiederholt gesagt wird.

Die elementaren Erfahrungen einer jeden Wissenschaft sind massgebend bei der Bildung der fundamentalen Begriffe derselben; daher kann man auch aus diesen Begriffen Dinge deduzieren, welche isoliert betrachtet befremdend klingen, ja als ganz unverständliche Thatsachen erscheinen; aber man muss sich, wenn man diese Begriffe zu Deduktionen benutzen will, auch den Werdeprozess derselben vorhalten. Wären die Erfahrungen andere, so hätten sie auch zur Bildung anderer Begriffe geführt. Wenn einst dieser Werdeprozess unserer chemischen Fundamentalbegriffe eine ebenso liebevolle und eindringliche Darlegung gefunden haben wird, wie sie Prof. Mach jenem in der Mechanik und neuerdings in der Wärmelehre hat angedeihen lassen, dann wird sich wohl auch herausstellen, dass die Schuld an dem wenig befriedigenden Zustande unserer theoretischen Ansichten in der Chemie nicht sowohl diesen Begriffen oder ihrer fehlerhaften Bildung zuzuschreiben ist, sondern vielmehr nur dem Umstande, dass wir eben vergessen haben, wie diese Begriffe geworden sind, und dass wir sie daher oft unrichtig zur Anwendung bringen.

Im vorliegenden Falle ist von manchen Lesern meines Aufsatzes auch nur die sachgemässe Reihenfolge in der Anwendung der Begriffe „reagierende Stoffe“ und „Bestandteile“ verkehrt worden.

Überhaupt muss zur Charakteristik der von mir gegebenen Ableitung der Proportionen gesagt werden, dass dieselbe wesentlich auf erkenntnistheoretischen Überlegungen beruht. Sie nimmt die Dinge, wie sie sind, und zeigt, dass derjenige Teil der vorgefundenen Erscheinungen, welcher uns besonders merkwürdig erscheint, eine natürliche Folge anderer Erscheinungen ist, mit welchen wir völlig vertraut sind. Die Frage der Ableitung der chemischen Proportionen ist viel weniger daran gebunden, was wir in der Natur vorfinden, als an dasjenige, was die Menschen zuerst beobachtet haben und dabei dachten. Es handelt sich mehr um eine innere Angelegenheit unseres Denkorgans als eine Angelegenheit der äusseren Welt. Wir finden bei der Diskussion der möglichen Umsetzungsprozesse, dass entweder eine Beziehung zwischen der Anzahl Bestandteile und der Anzahl sich umsetzender Stoffe bestehen muss, oder aber eine Beziehung in den Zahlen selbst, welche die Zu-

sammensetzung der sich umsetzenden Stoffe angeben; diese Konsequenzen ergeben sich aus der Voraussetzung, dass es Bestandteile giebt, welche sich nicht ineinander umwandeln.

So lange keine Gründe für das Gegenteil vorliegen, neigt sich der menschliche Geist der Annahme zu, dass die Zusammensetzung chemischer Verbindungen eine ganz zufällige und regellose ist, und findet es recht sonderbar, wenn sich gleichwohl Regeln ergeben: sie sind ihm unbegreiflich. Wird aber die eben erwähnte Betrachtung herangezogen, so giebt die allgemein bekannte Erfahrung den Ausschlag, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen der Anzahl chemischer Bestandteile und der Anzahl reagierender Stoffe nicht besteht, und damit sind die bis dahin rätselhaften chemischen Proportionen erklärt. Zum Verständnis der chemischen Proportionen nach meiner Ableitung muss man sich also den Entwicklungsgang unserer Wissenschaft ins Gedächtnis rufen können. Man muss sich vorhalten, dass unsere Vorfahren über die Zahl der chemischen Bestandteile gar keine Anhaltspunkte hatten, und dass sie diese Zahl erst mühselig durch viele Versuche bestimmen mussten. Wenn wir von einer Reaktion nur die Zahl der teilnehmenden Körper kennen, so haben wir noch gar keine Möglichkeit, etwas über die Anzahl ihrer Bestandteile auszusagen — dazu ist noch eine Reihe weiterer Untersuchungen nötig, und auch diese können nur eine Lösung der Frage von heute auf morgen bringen. Wenn dann aus diesem Bestande der Thatsachen irgend etwas folgt, so hat man es eben als unabweisbare Konsequenz hinzunehmen, welche keiner weiteren Erklärung fähig ist. Nicht die Anzahl der Bestandteile, sondern die Anzahl der **reagierenden Stoffe** ist in erster Reihe durch die Beobachtung gegeben, und diese ist mit jeder Anzahl von „unzerlegbaren" Bestandteilen verträglich; sogar ein einziges Element kann uns die Bosheit anthun, in verschiedenen Modifikationen vorzukommen, und diesen könnte man dann eine Reaktionsformel vorschreiben; von den Gleichungen, welche ich zur Ableitung der Proportionen benutzt habe, steht eben nicht einmal die Voraussetzung fest, dass sie einer beobachteten Reaktion entsprechen müssen. Die Reaktion braucht eine bloss denkbare, in Wirklichkeit vielleicht nur auf vielen Umwegen realisierbare zu sein.

2. Übersichtlich geordnet waren meine Prämissen folgende:

a. Die Zahlen für die Zusammensetzung aller möglichen chemischen Verbindungen derselben Bestandteile bilden nie eine kontinuierliche Reihe.

b. Die Zusammensetzung eines jeden chemischen Individuums ist konstant.

c. Die Anzahl der Bestandteile jener chemischen Individuen, welche an einer chemischen Umsetzung teilnehmen, unterliegt keiner Beschränkung a priori.

d. Die Anzahl der chemischen Umsetzungsprodukte gegebener chemischer Individuen ist ebenfalls nicht a priori bestimmbar und kann je nach Umständen bei gleichen Ausgangsstoffen eine verschiedene sein.

e. Auch die Verteilung der Bestandteile in den Produkten der Umsetzung ist in keiner Weise a priori bestimmbar und kann je nach Umständen eine verschiedene sein.

Die drei letzten Sätze bringen eigentlich nur verschiedene Seiten einer und derselben Thatsache zur Geltung. Wir haben früher die Anzahl der Bestandteile mit n bezeichnet, während wir für die Gesamtzahl der ursprünglichen plus neugebildeten Stoffe das Zeichen j gesetzt haben. Es sei nun die (selbstverständlich willkürliche) Anzahl der ursprünglichen chemischen Individuen, welche wir zur Wechselwirkung bringen, gleich f, so dass $j - f$ die Anzahl der aus ihnen entstandenen chemischen Produkte bedeutet: dann sagen unsere Sätze, dass weder f mit j, noch n mit f oder j durch irgend eine Gleichung verknüpft ist. Dass es dann unmöglich ist, etwas über die notwendige Verteilung der Bestandteile in den Produkten der Umsetzung vorauszusagen, folgt eigentlich schon aus dem Fehlen einer Beziehung zwischen n, f und j. Ebenso ist es klar, dass die thatsächlich vorgefundene Beziehung zwischen n, f und j sich verändern kann, wenn die Umstände verändert werden, unter welchen die Umsetzung stattfindet.

Die einzige Beziehung, welche als allgemein gültig aufgestellt werden kann[1]), ist, dass die Summe der Quantitäten eines jeden Bestandteiles in den ursprünglichen Körpern gleich sein muss der entsprechenden Summe in den neugebildeten chemischen Individuen; damit aber alle die aufgestellten Sätze gleichzeitig bestehen können, müssen bezüglich der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen Gesetzmässigkeiten zutreffen, welche man auf sehr mannigfache Weise zum Ausdrucke bringen kann. Von diesen möglichen Ausdrucks-Formen sind die Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen die interessantesten und praktisch wichtigsten.

Von den fünf chemischen Axiomen ist jedes für die angegebene Ableitung der Proportionen erforderlich, und hat stillschweigend oder ausdrücklich ausgesprochen Anwendung gefunden. Wichtig ist es, dass

[1]) Über eine gewisse Einschränkung wird auf Seite 87 das nötige gesagt.

diese Axiome sämtlich auf einfache Weise begründet werden können, ohne dass irgend eine genauere Kenntnis chemischer Verbindungen erforderlich wäre. Die beiden ersten sind für die Definition chemischer Verbindungen unerlässlich; die drei übrigen (welche, wie schon bemerkt, eigentlich nur einen einzigen Satz aussprechen) betonen aber nur unser Nichtwissen und werden daher jedem Unbefangenen (und also auch besonders jedem Anfänger) klar und einleuchtend erscheinen. Wenn man diese Sätze bisher nie ausgesprochen hat, so lag dies gewiss nur daran, dass man sich keinen Nutzen davon versprechen konnte. Um Beispiele zur Demonstration dieser Sätze beim Unterricht wird wohl kein Lehrer verlegen sein; erstens bleibt ja unter Umständen jede Reaktion aus, und zweitens geben oft dieselben Stoffe verschiedene Produkte, wenn die Temperatur, das Mengenverhältnis oder die Reihenfolge in der Anwendung der gleichen Stoffe geändert wird. Die mögliche Verschiedenheit der Produkte der gleichen ursprünglichen Verbindungen kam bei der Ableitung der Proportionen dadurch zum Ausdruck, dass wir als chemisch möglich die Prozesse ansetzten:

$$A_iB + CD = A_iC + BD$$

und

$$A_iB + CD = AC + A_{i-1}B + D$$

oder auch in den Gleichungen

$$AB + CD = AC + BD$$

$$AB + CD = A_{i-n}C + A_{1-i+n}B + D,$$

wobei also jedesmal die gleichen ursprünglichen Stoffe nach Zahl und Zusammensetzung andere Umsetzungsprodukte liefern.

Bemerken möchte ich noch, dass ich mich des Ausdrucks „chemisches Individuum“ bediene, um anzuzeigen, dass neben chemischen Verbindungen auch elementare Stoffe gemeint sein dürfen; doch könnte man ebenso gut bei dem Ausdrucke chemische Verbindungen bleiben, auch wenn elementare Körper in Betracht kommen, weil ja die Unzerlegbarkeit derselben weder a priori ersichtlich ist, noch für die Zukunft verbürgt werden kann.

Auf die beiden, chemische Verbindungen definierenden Sätze betreffs der Konstanz und sprungweisen Änderung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen werde ich nochmals zurückkommen müssen, bis ich an die Einführung der Phasenregel von Gibbs in diese Betrachtungen herantreten werde. Bei dieser Gelegenheit werde ich auch nochmals den Begriff chemischer Verschiedenheit und den Begriff eines Bestandteiles zu erörtern haben. Um aber den Zusammenhang dieser Fragen nicht zu stören, werde ich dieselben zum Gegenstande einer besonderen Arbeit machen.

3. Bei der Ableitung der Proportionen haben wir folgende Bezeichnungen benutzt: Die Bestandteile einer Reihe umwandlungsfähiger Mischungen oder chemischer Individuen werden durch $abc \ldots n$ benannt; die Zusammensetzung der ersten Mischung wurde durch die zugehörigen Gehalte $a_1 b_1 c_1 \ldots n_1$ der Gewichtseinheit dargestellt, und analog die der z. B. j^{ten} durch $a_j b_j c_j \ldots n_j$. Weiter wurden die an der Umsetzung teilnehmenden Mengen der einzelnen Mischungen durch $x_1 x_2 \ldots x_i$ angegeben, während x_j gleich der Einheit gesetzt wurde. Die in den Prozess eintretenden (also verbrauchten) Mengen wurden als positiv, die entstehenden als negativ angesetzt.

Da durch den Umsetzungsvorgang die Quantität der einzelnen Bestandteile nicht geändert wird, so erhielten wir die n-Gleichungen:

$$\begin{aligned} x_1 a_1 + x_2 a_2 + \cdots + x_i a_i - a_j &= 0 \\ x_1 b_1 + x_2 b_2 + \cdots + x_i b_i - b_j &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\

von der Form:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1\, a_2\, a_3 \ldots . a_j \\ b_1\, b_2\, b_3 \ldots . b_j \\ \ldots\ldots\ldots \\ j_1\, j_2\, j_3 \ldots . j_j \end{vmatrix} = 0.$$

Nun ist es eine allgemeine Eigenschaft solcher Determinanten, dass ihre Zeilen Gleichungen von der Form

$$x_1 a_1 + x_2 a_2 + \ldots + x_j a_j = 0$$

entsprechen müssen, von welchen wir ja ausgegangen sind; dass aber ihre vertikalen Kolonnen zugleich ein analoges System von Gleichungen befriedigen müssen z. B.

$$\lambda_1 a_1 + \lambda_2 b_1 + \cdots + \lambda_j j_1 = 0$$
$$\lambda_1 a_2 + \lambda_2 b_2 + \cdots + \lambda_j j_2 = 0$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\lambda_1 a_j + \lambda_2 b_j + \cdots + \lambda_j j_b = 0.$$

Aus denselben Gründen, welche für die Grössen x angeführt werden können, müssen nun auch die Grössen $\lambda_1\ \lambda_2 \ldots . \lambda_j$ durch ganze rationelle Zahlen ausdrückbar sein; es entsteht die Frage, welche Bedeutung diesen Koëffizienten zukommt. Man erkennt wohl ohne Schwierigkeit, dass es sich hier um Valenzen der Bestandteile handelt. Damit ist der Keim der Valenzlehre angedeutet und auch erwiesen, dass jedes beliebige System von chemischen Verbindungsgewichten zu einer Art Valenztheorie führen muss; aber es muss andererseits berücksichtigt werden, dass die bestehende Valenztheorie in ihren Atomgewichten auch physikalische Eigenschaften der Elemente zur Geltung bringt. Ich kann daher jetzt noch nicht zur Diskussion der bestehenden Valenztheorie übergehen und muss mir dieselbe für eine weitere Arbeit aufsparen; auch bei dieser Diskussion wird die Phasenregel von Gibbs die Grundlage bilden.

4. Durch die Ableitung der Proportionen aus den aufgestellten Erfahrungssätzen ist natürlich nicht die Unrichtigkeit der atomistischen Hypothese erwiesen, denn ein solcher Beweis könnte nur aus inneren Widersprüchen der Hypothese selbst, oder aus Widersprüchen ihrer Konsequenzen mit der Erfahrung geführt werden. Es ist aber dargethan, dass diese Hypothese nicht erforderlich ist, wenn es sich um das Verständnis der chemischen Proportionen handelt; daher darf auch das Bestehen dieser Gesetze weiterhin nicht mehr als Argument für die Unentbehrlichkeit der Atomhypothese geltend gemacht werden.

Für die gegenwärtige Nützlichkeit der Atomhypothese in der Chemie bleibt auch nach dem Wegfallen der Proportionen noch eine Reihe schwerwiegender Gründe übrig; doch glaube ich schrittweise darlegen zu können, dass eine unbefangene Beobachtung der Natur bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens auf dem chemisch-physikalischen Grenzgebiete noch Wege genug anzeigt, um ohne diese Hypothese zum Verständnis der bereits bekannten chemischen Thatsachen zu gelangen, und auch Wege genug, um neue Thatsachen vorauszusehen und Anregungen zu neuen Untersuchungen zu finden.

Die Zusammensetzung der möglichen chemischen Verbindungen ist immer eine solche, dass ihre Kenntnis nie hinreicht, um die Produkte gegebener Ausgangsstoffe mit Sicherheit zu erkennen, denn man kann weder die Zahl der Produkte, noch die Zusammensetzung derselben angeben. Auch kann man nicht wissen, ob nicht mögliche Produkte in ihre Bestandteile zerfallen werden, oder ob eine mögliche Reaktionsgleichung nicht in genau umgekehrter Richtung zutrifft, als angenommen wurde. Für den thatsächlichen Verlauf einer Reaktion müssen also andere Momente massgebend sein, welche aus der Fülle möglicher Reaktionen die wirklich stattfindende bestimmen.

Nun ist es für die Chemie selbstverständlich von höchstem Werte, den möglichen Verlauf chemischer Wechselwirkungen angeben zu können; vermag man dies nicht a priori, so trachtet man doch die gewonnenen Erfahrungen a posteriori irgendwie zu fixieren, um das Gedächtnis zu entlasten. Diesem Zwecke dienen schliesslich alle Konstitutionsformeln, und diese werden also unerlässlich notwendig bleiben, so lange es nicht gelingt, an ihre Stelle ein vollständigeres Wissen und ein vollkommeneres Zeichensystem zu setzen.

Die bestehenden Konstitutionsformeln entspringen aus der Valenztheorie, über deren Wurzeln oben bereits einige Andeutungen gemacht werden konnten. Ob es möglich sein wird, an ihre Stelle etwas Vollkommeneres zu setzen, entzieht sich gegenwärtig noch der Beurteilung.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch die Bemerkung, dass Herr Prof. Ostwald gleich beim Einlangen meiner ersten Arbeit die Güte hatte, mich auf die Analogie meiner Entwicklungen mit der neueren Ableitung des Gesetzes der rationalen Axenschnitte in der Krystallographie aufmerksam zu machen. Auch in der Krystallographie hatte man anfänglich nur eine atomistische Erklärung, während man jetzt das fragliche Gesetz sachgemäss durch rein geometrische Betrachtungen ableitet; offenbar bezieht sich die Ableitung auf den Satz, dass Krystalle nie rund sein können.

Kladno, am 5. Mai 1897.

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. Die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in der wässrigen Lösung.

Von

B. Kuriloff.

Prof. W. Nernst hat im Jahre 1889 [1]) das Horstmann'sche Gesetz von sublimatisierbaren auf sich lösende Stoffe übertragen. Nach der Gleichung der Dissociationsisotherme besteht bei konstanter Temperatur zwischen der Menge „u" der nicht dissociierten Substanz und den Mengen von freien Bestandtheilen „u_1" und „u_2" die Beziehung

$$ku = u_1 u_2. \qquad (1)$$

Diese Gleichung wurde von Prof. Nernst durch die Anwendung auf die elektrolytische Dissociation und von R. Behrend [2]) auf die gewöhnliche Dissociation in der Lösung experimentell verifiziert. Der vorliegende Fall nimmt eine Mittelstellung zwischen diesen zweien ein: wir haben hier eine Reaktion zwischen zwei Substanzen, von denen eine, die Pikrinsäure, in der wässrigen Lösung sehr weit dissociiert und die andere, β-Naphtol, so gut wie gar nicht dissociiert ist.

Pikrinsäure und β-Naphtol geben das Additionsprodukt β-Naphtol Pikrat nach der Gleichung

$$C_{10}H_7OH + C_6H_2(NO_2)_3OH \rightleftarrows C_{10}H_7OH{\cdot}C_6H_2(NO_2)_3OH$$

Diese Reaktion lässt sich auf folgende Weise untersuchen. Wenn β-Naphtol als Bodenkörper zugegen ist, so wächst beim Zufügen der Pikrinsäure infolge der Bildung von β-Naphtol-Pikrat die Löslichkeit. Bezeichnen wir die Löslichkeit des β-Naphtols ohne Zusatz von Pikrinsäure mit a (auf g-Mol. bezogen), nach dem Zufügen von b g-Mol. Pikrinsäure, mit c, so haben wir folgende Konzentrationen der betreffenden Molekülgattungen:

β-Naphtol $= a$,

β-Naphtol-Pikrat $= c - a$,

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 372. [2]) Diese Zeitschr. **9**, 405; **10**, 265 (1892).

Pikrinsäure $= b-(c-a)$,

und die Gleichgewichtskonstante k wird aus der Gleichung (1) bestimmt, wo $u = c-a$, $u_1 = a$ und $u_2 = b-(c-a)$ anzusetzen ist.

Die Bestimmung der Löslichkeit ist mit Analyse des β-Naphtols ausgeführt. Nach Prof. Küster[1]) wird die analysierende Lösung des β-Naphtols nach Zusatz von etwas Natronlauge auf etwa 60° erwärmt, hierauf fügt man J-Lösung (in KJ) hinzu und titriert nach dem Abkühlen das überschüssige J mit Natriumthiosulfat zurück. Die Menge des Jods, die zur Oxydation verbraucht wird, ist von der Konzentration der Lösung abhängig, und daher muss die Analyse bei einer bestimmten Konzentration ausgeführt werden. Man bestimmt zuerst empirisch die Abhängigkeit zwischen der Menge des β-Naphtols und des zur Oxydation verbrauchten Jods. Die so erhaltenen Zahlen lassen sich durch eine Kurve darstellen, welche für jeden Verbrauch an Jod die Menge des vorhandenen β-Naphtols angiebt. In meinem speziellen Falle war es noch zu entscheiden, ob es möglich ist, Bestimmung des β-Naphtols auch dann durchzuführen, wenn in der Lösung Pikrinsäure vorhanden ist.

Die J-Lösung, die von mir benutzt wurde, war 0·1-normal (genau 0·1004), die Thiosulfatlösung $^1/_{20}$-normal (genau 25 ccm J-Lösung entsprechen 49·68 ccm der Thiosulfatlösung), die Jodlösung für das Zurücktitrieren des Thiosulfats war etwa $^1/_{50}$-normal. Die ersten Versuche, welche ich angestellt habe, um zu entscheiden, ob es möglich ist, β-Naphtol bei Gegenwart von Pikrinsäure mit J-Lösung zu titriren, ergaben ein negatives Resultat, wie aus folgender Tabelle folgt, in welcher die erste Spalte die zu 25 ccm β-Naphtollösung (0·6406 gr in 250 ccm) hinzugefügten ccm Pikrinsäurelösung (0·5400 gr in 250 ccm) und die zweite ccm der zur Zurücktitrierung des Jods verbrauchten Thiosulfatlösung enthalten sind. (Für jede Bestimmung wurde 25 ccm Jodlösung angewandt und 0·6 ccm etwa 3·6 fach-normal Natronlauge.)

	I.	II.
1.	0	28·72
2.	0	28·70
3.	5	28·90
4.	10	29·12
5.	25	29·37

Diese Versuche zeigen, dass die Pikrinsäure einen merklichen Einfluss auf die Bestimmung des β-Naphtols ausübt. Ich vermutete, dass

[1]) Berl. Ber (2) **27**, 1905. Diese Analyse habe ich im Physikalischen Institut in Göttingen ausgeführt. Herrn Prof. F. W. Küster danke ich für das Interesse, das er dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

dieser störende Einfluss durch eine teilweise Neutralisation der Natronlauge verursacht wurde. Diese Vermutung wurde durch die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Versuche vollkommen bestätigt: 1·5460 g β-Naphtol wurde in 500 ccm gelöst und 1·2371 g der Pikrinsäure in 1000 ccm. Es wurde stets so viel Natronlauge hinzugesetzt, dass die Alkalität in allen Fällen den gleichen Wert besitzt. Die Zahlen der ersten und zweiten Spalte bedeuten, wie früher, die Zahl der zugefügten ccm Pikrinsäurelösung und der verbrauchten ccm der Natriumthiosulfatlösung.

	I.	II.
1.	0	35·64
2.	10	35·72
3.	20	35·70
4.	40	35·67

Infolge dieser Resultate habe ich bei weiteren Versuchen immer dieselbe Menge, nämlich 20 ccm $^1/_{10}$-normal Natronlauge und bei Gegenwart der Pikrinsäure einen derselben äquivalenten Überschuss von Natronlauge angewandt.

Die folgende Tabelle giebt in Reihe I die Menge des β-Naphtols in g und in Reihe II die entsprechenden ccm der verbrauchten Thiosulfatlösung, welche der doppelten Anzahl der zur Oxydation des β-Naphtols verbrauchten ccm Jodlösung äquivalent sind. Aus dieser Tabelle wurde die Interpolationskurve zur Bestimmung des β-Naphtolgehaltes aus den verbrauchten ccm Thiosulfatlösung konstruiert.

	I.	II.
1.	0·00390	3·07
2.	0·00665	4·08
3.	0·00781	5·34
4.	0·01078	6·44
5.	0·01290	7·47
6.	0·01330	7·95
7.	0·01562	9·49
8.	0·01952	10·92
9.	0·02662	13·50
10.	0·03124	15·45
11.	0·03227	16·50
12.	0·03904	19·03
13.	0·03920	19·09
14.	0·05323	23·98
15.	0·05989	26·86
16.	0·06450	28·47
17.	0·07740	33·87
18.	0·07810	34·07
19.	0·10320	41·49
20.	0·12900	45·85

Die Bestimmungen der Löslichkeit geschahen auf folgende Weise: In einem Thermostat wurden stets 200 ccm Wasser mit überschüssigem β-Naphtol eventuell nach Zusatz von Pikrinsäure so lange geschüttelt (der Schüttelapparat wurde durch einen Luftmotor in Bewegung gehalten), bis der Gehalt an β-Naphtol nicht mehr zunahm (3—4 Stunden). Die folgende Tabelle giebt die Versuchsergebnisse wieder, und zwar enthält die erste Spalte die Menge von zugefügter Pikrinsäure in g pro 100 ccm, die zweite die gesamten Mengen (das als Pikrat vorhandene mitbestimmt) des gelösten β-Naphtols, die dritte die Menge des freien β-Naphtols in g-Mol. (10^7) pro 100 ccm, die vierte diejenige der Pikrinsäure, die fünfte die β-Naphtolpikratmenge und die sechste die Gleichgewichtskonstante k, welche aus diesen Daten berechnet ist. Alle Bestimmungen wurden bei Temperatur 12·5° ausgeführt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
1.	0	0·0440	305	—	—	—
2.	0·0618	0·0466	—	251	19	4029
3.	0·0848	0·0479	—	342	28	3725
4.	0.1237	0·0510	—	491	49	3056
5.	0·2120	0·0542	—	854	72	3618

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante (Mittel $k = 3607$) wurden die gesamten Konzentrationen genommen ohne Berücksichtigung des Grades der elektrolytischen Dissociation. In diesem Falle also gilt das Massenwirkungsgesetz so, als ob keine Dissociation der Pikrinsäure in Wasser wäre. Dieses Resultat kann man dadurch erklären, dass die Pikrinsäure und β-Naphtolpikrat denselben Grad der elektrolytischen Dissociation besitzen, oder anders, dass Zusatz des β-Naphtols keinen Einfluss auf die elektrolytische Dissociation der Pikrinsäure ausübt.

Für die Prüfung dieser Folgerung habe ich die Leitfähigkeiten der Pikrinsäure und des Gemisches der Pikrinsäure mit β-Naphtol in äquivalenten Mengen bei solchen Verdünnungen bestimmt, für welche die obigen Zahlen gelten (nämlich zwischen etwa $v = 100$ bis $v = 400$). Von den Bestimmungen wurde die Pikrinsäure zweimal aus demselben Wasser umkrystallisiert, das für die Verdünnungen diente (die spezifische Leitfähigkeit des Wassers war $0{\cdot}35 \cdot 10^{-6}$, die Kapazität des Gefässes 191·4; 191·5; 191·7 — Mittel 191·5. Die Elektroden wurden nach neuer Methode von Kohlrausch platiniert[1]). Die folgende Tabelle enthält die

[1]) Alle Apparate für die Bestimmung der Leitfähigkeit hat mir Herr Dr. E. Cohen geliehen, wofür ich meinen besten Dank ausspreche.

Resultate der Beobachtung (für die Leitfähigkeit des Wassers ist keine Korrektion gemacht), und zwar die erste Spalte die Molekularvolumina, die zweite die Leitfähigkeit der Pikrinsäure ($. 10^{+7}$) und die dritte diejenige des β-Naphtolpikrats (Temperatur $+25°$).

	I.	II.			III.		
1.	100	340·8	340·7	Mittel 340·75	Nicht darstellbar		
2.	200	449·1	350·1	„ 349·6	347·1	347·3	Mittel 347·2
3.	400	354·1	352·2	„ 353·6	351·3	351·9	„ 351·6

Die Zahlen für die Leitfähigkeiten unterscheiden sich sehr wenig, und wenn der Grad der elektrolytischen Dissociation derselbe ist, da müssen wir erwarten, dass das Verhältnis der Leitfähigkeiten bei entsprechenden Konzentrationen dasselbe sein muss. Bezeichnen wir die Leitfähigkeiten der Pikrinsäure und des β-Naphtolpikrats bei Verdünnung v durch μ_v und μ_v' bei der unendlichen Verdünnung durch μ_∞ und μ_∞', da, wenn der Grad der Dissociation derselbe ist, bekommen wir

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{\mu_v'}{\mu_\infty'} \quad \text{oder} \quad \frac{\mu_v}{\mu_v'} = \frac{\mu_\infty}{\mu_\infty'} = \text{konst.}$$

Die Zahlen der Spalten II und III bei den Versuchen 2 und 3 geben 1·007 und 1·005.

Nachtrag zu meiner Abhandlung: Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid.

(Diese Zeitschrift **13**, 459. 1894.)

Von

Richard Löwenherz.

Da ich aus den Sitzungsberichten der königl. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin ersehe, dass die genannte Untersuchung von Herrn Prof. van't Hoff[1]) fortgesetzt wird, so möchte ich hiermit auf ein Ergebnis derselben aufmerksam machen, das in der betreffenden Publikation nicht erwähnt worden ist, das aber vielleicht doch von Interesse sein kann.

Es wurden in jener Abhandlung Lösungen untersucht, die SO_4, Cl, Mg und K enthielten, und unter anderem die Zusammensetzung von bei 25° gesättigten Lösungen bestimmt, z. B. von einer solchen, die in Bezug auf Karnallit ($MgKCl_3 + 6\,aq$), Chlorkalium und Magnesiumsulfat $+ 6\,aq$ gesättigt ist. Dieselbe war damals bezeichnet worden als Lösung XIII. (S. 481.)

Bei den Versuchen, die anfangs angestellt wurden, war so verfahren worden, dass die Sättigung durch Umrühren bei 25° erhalten wurde, ohne dass zuerst die Lösung mit dem auf dem Boden liegenden Salzgemisch auf eine höhere Temperatur erhitzt worden war.

Es stellte sich bei der Berechnung der ersten Versuche heraus, dass, wenn man nur den Gehalt an SO_4 und Cl und die Summe von Kalium und Magnesium als Sulfate bestimmt und aus diesen Zahlen dann den Gehalt an Kalium und Magnesium berechnet, kleine Analysenfehler besonders den Wert für Kalium sehr beeinflussen. Zum Teil aus diesem Grunde wurden daher viele Bestimmungen und unter an-

[1]) Sitz.-Ber. der königl. preuss. Akad. der Wiss. zu Berlin, **6** (4. Febr. 1897) und **10** (18. Febr. 1897).

deren auch die der hier besprochenen Lösung XIII wiederholt und der Gehalt an Kalium, wie damals angegeben wurde, direkt festgestellt. Hierbei wurde aber noch eine andere Abänderung gemacht. Da vermutet wurde, dass in der konzentrierten Magnesiumchloridlösung sich das Chlorkalium sehr schlecht lösen würde, so wurde in der Weise verfahren, dass zuerst die Mischung unter Umrühren einige Zeit stark erwärmt und dann der Versuch bei 25° fortgesetzt wurde. (Vgl. S. 473.)

Die zweite Ausführung gab für die hier besprochene Lösung XIII ein ganz anderes Resultat wie die erste, und zwar besonders bedeutend höhere Werte für den Gehalt an *Cl*. Es wurde nämlich gefunden:

1. Versuchsreihe ohne vorheriges Erhitzen.

I. 19·3% *Cl*; 5·4% SO_4; 40·5% Summe als Sulfate.
II. 19·2% *Cl*; 5·1% SO_4; 40·9% Summe als Sulfate.

2. Versuchsreihe bei vorherigem Erhitzen.

I. 24·5% *Cl*; 4·0% SO_4; 46·3% Summe als Sulfate.
II. 24·5% *Cl*; 4·0% SO_4; 46·4% Summe als Sulfate.

Man sieht, die Abweichungen sind sehr bedeutend. Da nun damals kein naheliegender Grund für diese Abweichung gefunden wurde, so wurde angenommen, dass bei der ersten Versuchsreihe die Lösungen nicht gesättigt gewesen waren, und daher wurden nur die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe publiziert. Vielleicht lässt sich aber auch eine andere Erklärung für diese Verschiedenheit der Resultate finden, und daher vervollständige ich hiermit meine frühere Veröffentlichung.

Ueber den inneren Widerstand galvanischer Zellen.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Göttingen.)

Von

Ernst Haagn.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung und Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes. — II. Theorie der Kondensatormethode. — III. Ausführung der Kondensatormethode. — IV. Die Streintzsche Methode. — V. Messungen des inneren Widerstandes an Akkumulatoren. — VI. Bestimmung des Widerstandes an Zellen, die geringe Polarisationskapazität besitzen. — VII. Schlussbemerkungen.

I. Einleitung und Übersicht über die bisherigen Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes.

Vorliegende Arbeit soll unter kritischer Sonderung des vorhandenen Materials die Möglichkeit der Durchführung einer einwandsfreien Bestimmung des Widerstandes für viele bis jetzt noch nicht untersuchte Fälle darlegen.

An allgemeinen Methoden, die die Untersuchung beliebiger Zellen gestatten, findet sich in der Litteratur nur eine einzige von F. Streintz[1]), deren Beschreibung in Kapitel IV erfolgt, wo wir uns ohnehin näher mit ihr zu beschäftigen haben. Zahlreicher hingegen sind die Methoden zur Bestimmung des Widerstandes galvanischer Elemente, die hier an dieser Stelle angeführt werden mögen, um einen kurzen Überblick über den bisherigen Stand der zu besprechenden Frage zu geben.

Mehrere der Methoden zur Bestimmung des Widerstandes galvanischer Elemente berechnen die zu bestimmende Grösse in einem Leiterkreis nach dem Ohmschen Gesetz. Durch Kombination zweier Messungen wird die elektromotorische Kraft eliminiert.

Auf diesem Prinzipe beruht die Methode von Ohm[2]), welche die Stromstärken bei Einschaltung zweier verschiedener äusserer Widerstände misst. Auf ähnlichem Prinzipe beruht die Siemenssche[3]) Methode. Als dritte wäre das Kompensationsverfahren von v. Walten-

[1]) Wied. Ann. **49**, 571 (1893); Wiener Sitz.-Ber. **104**, 834 (1895).

[2]) Vergl. Kohlrausch, Leitfaden 305. [3]) Kohlrausch, Leitfaden 306.

340-8th Ed

hofen und Bletz[1]) zu erwähnen, welches das Poggendorffsche Kompensationsverfahren zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft auf zwei verschiedene Längen des Kompensationsdrahtes anwendet, und zwar so, dass das zu messende Element das stärkere ist. Der Widerstand berechnet sich dann aus der Formel

$$W = (a'b - ab')(a - a')^{2}).$$

Als Nachteil der beiden ersten erwähnten Methoden wäre ihre Ungenauigkeit für einigermassen kleinere innere Widerstände hervorzuheben. Allgemein kann man sagen, dass bei Benutzung grösserer Stromstärken elektrolytische Widerstände nie nach dem Ohmschen Gesetze berechnet werden dürfen. Denn hierzu wäre unbedingt notwendig, dass die elektromotorische Kraft für beliebige Stromstärken konstant bliebe. Dieses ist nun keineswegs der Fall, und die schon angegebenen Methoden führen nach F. Uppenborn[3]) oftmals zu ganz unmöglichen Resultaten.

Die Methode von Lance[4]) mag hier gesondert beschrieben werden, da sie, ohne ihrer Genauigkeit erheblichen Abbruch zu thun, so aufgebaut werden kann, dass oben angegebener Fehler wenigstens für viele Fälle auf ein Minimum reduziert werden kann. Sie beruht darauf, dass in der Wheastoneschen Brückenanordnung sich in einem Nebenzweig das Element befindet, im anderen ein Rheostat. Ist die Brücke so abgeglichen, dass kein Strom durch den Brückendraht geht, so wird sich der Ausschlag von einem Galvanometer, das sich im Hauptzweig befindet, nicht verändern, wenn der Brückenzweig durch einen Stromschlüssel geöffnet oder geschlossen wird. Nehmen wir die Widerstände des Brückendrahtes, sowie des Galvanometers möglichst gross, so wird der Strom, der durch die Zelle fliesst, sehr schwach sein können, infolgedessen auch die Änderung der elektromotorischen Kraft gering sein wird.

Viel verlässlichere Werte geben jene Methoden, welche die in neuerer Zeit für solche Messungen vielfach verwendeten Wechselströme benutzen und demgemäss häufig die völlige Eliminierung der galvanischen Polarisation gestatten.

Nach Less[5]) dient die bekannte Kohlrauschsche Methode zur Ermittlung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente. Als Bedingung für die Richtigkeit der Messung hat Less bereits ein scharfes Tonminimum richtig erkannt.

---

[1]) Kohlrausch, Leitfaden 306. [2]) Vergl. Kohlrausch, Leitfaden 306.
[3]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), 157.
[4]) Kohlrausch, Leitfaden, Seite 307.
[5]) Wied. Ann. **15**, 80. (1882).

Von den Methoden, welche bei gleichzeitiger Elektrolyse arbeiten, wären besonders die von Boccali[1]) und die von F. Uppenborn[2]) zu nennen. Die erste findet wesentlich für Akkumulatoren Verwendung. Sie ist der Methode von Mathiesen und Hockin[3]) nachgebildet, benutzt aber nicht eigentlichen Wechselstrom, sondern bei der Ladung die Stromschwankung der Dynamo, bei Entladung wird ein Interupter verwendet. Als Messinstrument dient ein Hörtelephon. Schon allein die Angabe des Verfassers, dass sich die Klangfarbe im Minimum ändert, lässt es zweifelhaft erscheinen, dass die Methode richtige Resultate ergiebt. Denn das Auftreten dieser Änderung beweist immer das Vorhandensein einer Beeinflussung durch die Polarisationskapazität.

Auf entschieden richtigerem Prinzipe ist die Methode von F. Uppenborn aufgebaut. Es können nur immer mindestens vier Elemente untersucht werden, und zwar müssen diese alle annähernd gleiche elektromotorische Kraft haben. Die Elemente werden zu je zweien hintereinander und diese beiden Gruppen dann parallel geschaltet. Werden zwei Punkte je zwischen den hintereinandergeschalteten Elementen, also von gleichem Potential, als Zweig in die Wheastonesche Brücke eingeschaltet, so kann durch die Brücke kein Strom fliessen, während dem System durch einen Nebenzweig beliebig Strom entnommen werden kann. Die Messung wird wie bei Kohlrausch mit Telephon und Wechselstrom ausgeführt. Sicherlich ist diese Methode in jeder Beziehung verlässlich und führt, wenn man die Bedingungen der Wechselstrommessung beachtet, zweifellos zu richtigen Resultaten, doch ist sie keineswegs praktisch allgemein anwendbar. Denn Bedingung für die Durchführbarkeit ist, dass die vier Elemente in jeder Beziehung einander gleich sind, sowohl in Bezug auf die elektromotorische Kraft, als auch wenigstens annähernd bezüglich des Widerstandes.

Zum Schlusse sei noch eine Methode erwähnt, die im hiesigen Institute öfters mit Vorteil Verwendung gefunden hat. Zum besseren Verständnis diene Fig. 1. Hinter dem zu untersuchenden Elemente, das in der Wheastoneschen Brücke eingeschaltet ist, befindet sich ein Widerstand W. An diesen ist ein Nebenzweig N angeschaltet, in dem sich ein stärkeres Element, resp. eine Batterie, sowie ein Widerstand befindet. Schalten wir ein Galvanometer parallel zum Hauptzweig, d. h. an Stelle des Induktoriums, so können die Widerstände in W und N so ausgeglichen werden, dass der Strom in der Brücke durch

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), S. 51.
[2]) Elektrotechn. Zeitschr. (1891), S. 157.
[3]) Kohlrausch, Leitfaden, Seite 291.

den des Nebenstromkreises gerade kompensiert ist. Man kann dann in gewöhnlicher Weise das Element in stromlosem Zustande untersuchen.

Die im vorstehenden erwähnten Methoden gestatten allerdings, den Widerstand galvanischer Elemente mit mehr oder weniger grosser Genauigkeit und Verlässlichkeit zu bestimmen, gestatten aber nicht oder nur schwierig, beliebige Zellen bei gleichzeitigem Stromdurchgang zu untersuchen, und es ist daher interessant, die hier vorliegenden Verhältnisse mit einer einwandsfreien Methode, die in Kapitel II beschrieben wird und deren Prinzip von Prof. Nernst angegeben wurde, zu prüfen, um so mehr, als Streintz in den bereits citierten Arbeiten so sehr auffallende Erscheinungen beobachtet hat.

II. Theorie der Kondensatormethode.

Wie allgemein bekannt, kann man zwei Kondensatoren ohne weiteres in der Wheastoneschen Brücke miteinander vergleichen, wenn der Einfluss der Zuleitungswiderstände gegenüber dem der Kapazitäten verschwindet. Wie wir nun aber aus dem Verhältnisse der Widerstände des dritten und vierten Zweiges der Brücke das der Kondensatoren bestimmen können, so können wir auch umgekehrt das der Widerstände bestimmen, wenn das Verhältnis der Kondensatoren bekannt ist.

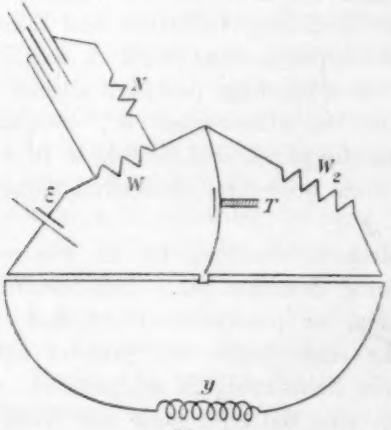


Fig. 1.

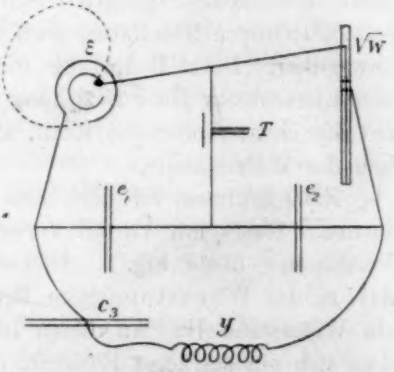


Fig. 2.

Aus Fig. 2 ist leicht zu ersehen, dass bei Einschaltung eines Kondensators im Hauptzweig, also vor das Induktorium, ein durch einen Nebenzweig, durch ε, geschickter Strom nicht durch die Brücke kann. Natürlich kann man auch ohne Änderung der Resultate Haupt- und Brückenzweig miteinander vertauschen, nur kommt dann der Konden-

sator c_3 vor das Telephon. Ist der zu untersuchende Widerstand ein galvanisches Element, so lässt sich dieses sowohl offen als auch durch Variierung des Widerstandes des Nebenstromkreises bei beliebiger Stromabgabe untersuchen. Zu beachten ist, dass man bei gleichzeitiger Elektrolyse den zu suchenden Widerstand nicht direkt erhält, sondern ihn erst aus dem gefundenen und dem des Nebenstromkreises nach dem Stromverteilungsgesetz berechnen muss. Bedingung für die Anwendbarkeit der sich daraus ergebenden Formel ist das Nichtvorhandensein einer Selbstinduktion im Nebenstromkreis. Ist x' der gefundene Widerstand, x der wahre und y der Widerstand des Nebenstromkreises, so ergiebt sich

$$\frac{1}{x'} = \frac{1}{x} + \frac{1}{y}.$$

Die Berechnung lässt sich für viele Fälle durch folgende nur für grosse y gültige Näherungsformel vereinfachen:

$$x = x'\left(1 + \frac{x'}{y}\right).$$

Ist das Minimum undeutlich, so kann man sich durch Einschalten einer Polarisationskapazität hinter den Vergleichswiderstand behelfen.

III. Ausführung der Kondensatormethode.

In nachfolgendem folgt eine kurze Beschreibung der Anordnung der Methode, wie sie sich bei meinen Versuchen bewährt hat. Als Stromquelle benutzte ich einen Saitenunterbrecher, wie er von Prof. Nernst[1]) beschrieben wurde. Er bietet den Vorteil eines sehr leisen Ganges, so dass er in 1 m Entfernung kaum mehr hörbar ist, und ferner sehr ungleichmässiger Schwingungen von 200 bis 10000 in der Sekunde, was für die Ausführung dieser Messungen von grossem Vorteil ist. Die Kondensatoren stammen von Keiser & Schmidt. Der erste konnte zwischen 1 und 20, der zweite zwischen 1 und 5 Mikrofarad beliebig variiert werden; ein dritter hatte 0·1 Mikrofarad. Hier möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Kondensatoren für schnellere Wechselströme die ihnen zugeschriebene Kapazität auch nicht annähernd besitzen. So hatte der Kondensator von 0·1 Mikrofarad nur 0·02 Mikrofarad, die anderen zeigten ähnliche Abweichungen. Deshalb ist es unbedingt erforderlich, die Kapazitäten zuerst zu vergleichen, und zwar kann man das sehr leicht in der Wheastoneschen Brücke unter den früher angeführten Bedingungen. Als c_3 kann eine beliebige Ka-

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 629 (1894).

pazität verwendet werden. Z. B. benutzte Apel in Göttingen als c_3 einen Kondensator aus einem 5 m langen, auf beiden Seiten mit Stanniol belegten Guttaperchapapier, der direkt unter dem Seiteninduktorium liegt. An Stelle dieses Kondensators kann man unter Umständen mit Vorteil eine Polarisationszelle verwenden.

Der variable Widerstand bestand aus einem auf einem Massstabe aufgespannten Konstantandraht von 0·5 mm Durchmesser und ungefähr 2·5 Ohm Widerstand pro Meter. Der Kontakt wurde durch einen mit Quecksilber gefüllten Kupfernapf hergestellt, der auf einem Hartgummiplättchen aufgekittet war. Die an den Verbindungsstellen gut verlöteten Zuleitungen bestanden aus Kupferbändern und waren daher vollkommen frei von Selbstinduktion, von sehr geringem Widerstand und doch sehr biegsam. Man hat nun eine ausserordentlich bequeme Methode c_1, c_2 und Widerstand gleichzeitig zu aichen. Man braucht nur an die Stelle der Zelle einen Rheostaten einzuschalten und bestimmt dann die zu mehreren Widerständen gehörigen Stellen des variablen Widerstandes, während Mittelwerte leicht durch Interpolation zu ermitteln sind.

Die Prüfung der Methode wurde bereits in einer vorläufigen Mitteilung[1]) veröffentlicht und ergab folgende Resultate. Es wurden zunächst offene galvanische Elemente mit der Kondensatormethode untersucht und hierauf in paarweiser Gegeneinschaltung nach Kohlrausch. Die Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung.

Innerer Widerstand von drei Trockenelementen (Galvanophor).

	a. Kondensatormethode	b. Gewöhnliche Wechselstrommethode nach Kohlrausch
1.	0·252	0·252
2.	0·620	0·626
3.	0·258	0·267

Das Minimum war in beiden Fällen gleich gut. Es war c_1 ca. 10 MF. $\frac{c_1}{c_2} = 0{\cdot}877$.

Das Verhältnis je zweier Elemente wurde dann noch in der Weise ermittelt, dass sie in der gewöhnlichen Brückenanordnung gegeneinander geschaltet verglichen wurden, indem jedes einen Zweig der Brücke bildete. Vor das Telephon war ein Kondensator gelegt. Es ergab sich:

	Beobachtet	Berechnet a.	Berechnet b.
II/I	2·41	2·42	2·48
II/III	2·35	2·36	2·34
I/III	0·98	0·98	0·94

[1]) Siehe W. Nernst und E. Haagn, Ztschr. f. Elektrochem. (1896), Nr. 23.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen beobachtet und berechnet a. ein sehr guter Beweis für die nach a. gefundenen Werte. Das Minimum war bei diesen Versuchen ebenfalls sehr scharf.

II. Innerer Widerstand von drei Leclanché-Elementen.

	Nach Methode a.	b.
1.	0·920	0·90
2.	0·520	0·50
3.	0·680	0·70

III. Innerer Widerstand von drei Kupron-Elementen (Type I von Umbreit und Mathes).

Nach Methode a.	b.
0·0282	0·032
0·0533	0·043
0·0415	0·040

Die Widerstände sind hier so klein, dass sie nach b. sich nur sehr ungefähr bestimmen liessen; die Bestimmung nach a. ist jedenfalls erheblich genauer.

Eine einfache Leitfähigkeitsbestimmung von verdünnter H_2SO_4 ergab nach

der Kondensatormethode	nach Kohlrausch
4·95 Ohm	4·93 Ohm

Ein weiterer Versuch ergab

12·63	12·60

Bei diesen letzten Versuchen wurde wie folgt verfahren. Es wurde nach Kohlrausch derjenige Vergleichswiderstand gesucht, der annähernd dem des zu suchenden gleich war, so dass die Einstellung möglichst in der Mitte war. Der genaue Wert konnte durch Interpolation ermittelt werden. Schaltet man nun zuerst die Zelle und dann den gefundenen Widerstand in die Kondensatormethode ein, so müssten sich gleiche Werte ergeben, wie auch aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht.

Unsere nächste Aufgabe wird nun sein, mit unserer Methode, deren Richtigkeit durch obiges als erwiesen angenommen werden kann, die von F. Streintz gewonnenen Resultate einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

IV. Die Streintzsche Methode.

Die Resultate, die F. Streintz mit seiner Methode erhält, weichen von den erwarteten in den meisten Fällen so sehr ab, dass eine Nachprüfung der vorliegenden Verhältnisse bei der Wichtigkeit der hier zu

beantwortenden Fragen auf anderem Wege dringend geboten erscheint. Zunächst will ich nun die Methode, die F. Streintz[1]) bei seinen Widerstandsmessungen benutzte, einer kurzen Besprechung unterziehen. In einem Stromkreis, in dem die zu untersuchende Zelle eingeschaltet ist, wird ein Stromstoss induziert, dessen Intensität an dem Ausschlage eines Galvanometers gemessen wird. Aus der Schwächung des Stromstosses berechnet nun Streintz den Widerstand. Voraussetzung ist dabei, dass die Schwächung nur auf den Widerstand, nicht aber auch auf Polarisation zurückzuführen ist. Ein Beweis dafür ist von Streintz wohl kaum erbracht worden, und hierin liegt das Bedenkliche dieser Methode. Während wir bei der Methode von Kohlrausch und auch der unsrigen in der Güte des Minimums ein Mittel haben, einen etwaigen störenden Einfluss der Polarisationskapazität zu konstatieren, haben wir bei der Streintzschen Methode hierfür kein Erkennungszeichen.

Der Unterschied der beiden Methoden liegt nun hauptsächlich darin, dass beim Hörtelephon als Nullinstrument Kapazität und Widerstand bekanntlich ganz verschieden wirken, während dies bei der Streintzschen Methode, wo wir den Ausschlag am Galvanometer messen, nicht der Fall ist.

Dass aber manchmal der Einfluss der Polarisation den des Widerstandes thatsächlich überwiegt, machen die Abnormitäten, die Streintz anführt, sehr wahrscheinlich. So findet er ganz abnorm hohe Widerstände, wenn der Strom im Hauptzweige kompensiert ist. Wie aus der ganzen Anordnung folgt, ist der Induktionsstoss niedrig gespannt. Es ist daher leicht einzusehen, dass bei oben angegebenen Bedingungen der Stoss einen grossen Widerstand zu überwinden hat, der aber keineswegs auf Rechnung des inneren Widerstandes, sondern lediglich auf den der Polarisation zu setzen ist. Auf ähnliche Ursachen ist auch die öfters auftretende Ungleichheit der Ausschläge des Galvanometers nach beiden Seiten bei Änderung der Stromrichtung des Induktionsstosses zurückzuführen.

Nicht minder auffallend muss es erscheinen, dass Streintz bei platinierten Platinelektroden die unregelmässigen Resultate findet, während bei den unplatinierten die Werte eher den erwarteten entsprechen.

Um nun die Streintzschen Angaben einer Prüfung zu unterziehen, wiederholte ich die Streintzschen Versuche für platinierte Platten, um sie dann mit dem durch die Kondensatormethode für gleiche Verhältnisse gewonnenen Werte vergleichen zu können. Meine Ver-

[1]) Siehe Seite 97.

suchsanordnung wich von der Streintzschen nur in der Anordnung der Versuchszelle ab. Ich ging hierbei von der Annahme aus, dass durch Einschaltung eines konstanten Widerstandes, wie sie bei Streintz durch Verwendung einer Thonzelle geschieht, die auftretenden Schwankungen bedeutend verringert werden. Anderseits liegt kein Grund vor, eine Diffusion von Zinkionen an die Platinelektrode für die Widerstandsbestimmung mit so peinlicher Sorgfalt zu vermeiden, wie es Streintz aus Rücksicht auf seine Messungen der Polarisation that. An Stelle der Zinkplatte verwendete ich Zinkamalgam, was bei solchen Messungen von Vorteil ist. Die Zelle bestand aus einem Reagenzrohr, in dem ein Platindraht eingeschmolzen war, der die Leitung mit dem Zinkamalgam vermittelte. Auf dem Zinkamalgam war konzentrierte Zinksulfatlösung geschichtet. Hierauf Schwefelsäure von gewünschter Konzentration, und in dieser befand sich die Platinelektrode.

Das von mir benutzte Uppenbornsche Galvanometer hatte in jenem Kreise, in dem sich die zu untersuchende Zelle befand, zwei Rollen zu je ungefähr 20 Ohm Widerstand, die parallel geschaltet wurden. Als Induktor diente ein kräftiger Transformator, dessen Sekundärwickelung 0·36 Ohm Widerstand besass. Die grösste Schwierigkeit in der Handhabung der Methode bietet zweifelsohne die Kompensierung des Primärausschlages im Galvanometer. Es ist einige Übung und vor allem viel Geduld notwendig, um das Galvanometer so ruhig zu bekommen, dass verlässliche Messungen der Ausschläge gemacht werden können. Trotz grosser Vorsicht sind unregelmässige Schwankungen von einigen Prozenten nicht zu vermeiden, was auch aus den Messungen nach Streintz hervorgeht. Die von mir gefundenen Werte sinken schneller als die Streintzs wohl aus dem Grunde, dass bei mir der Widerstand der Thonzelle und der Gelatinelösung entfällt. Hier mögen die Resultate einiger Versuche angeführt werden.

Elektromotorische Gegenkraft	Widerstand der Zelle	
	Gef. mit meiner Zelle	Nach Angabe Streintz
0·70	25	23·5
0·62	15·6	22·1
0·44	14·0	22·1
0·22	12·3	21·3
0·12	11·0	20·4
0	10·2	20·3
+ 0·05	9·1	18·7
0·2	8·6	18·4

Die Grösse des Widerstandes wurde durch Einschalten eines Rheo-

staten an Stelle der Versuchszelle ermittelt, indem man den Widerstand so lange variierte, bis sich ein gleicher Ausschlag ergab.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse mit Hilfe der Kondensatormethode zu prüfen, verwendete ich eine analoge Versuchsanordnung. Durch Vergrösserung des Widerstandes der Zelle erzielte ich ein sehr gutes Minimum im Telephon. Wie nun die mit der Kondensatormethode gewonnenen Werte zeigen werden, liegen hier keineswegs so unbestimmte Verhältnisse vor, wie sie Streintz gefunden. Die Änderungen sind nur ganz klein und finden in Konzentrationsänderungen ihre Erklärung, um so mehr als schnelle Änderung der Stromstärke keine Verschiebung des Widerstandes herbeiführt. Da die Kondensatormethode sehr schnelle Einstellung gestattet, so konnte man sich von letzterem leicht überzeugen. Nachstehende Werte beziehen sich auf bestleitende Schwefelsäure.

Elektrische Gegenkraft	Widerstand	
	nach der Kondensator-Methode	nach Streintz
1·6	16·7	102
1·44	16·6	68·3
1·28	16·6	52·9
1·12	16·5	32·9
0·96	16·5	27·6
0·80	16·6	25·0
0·64	16·7	23·5
0·48	16·7	22·1
0·32	16·7	22·9
0·16	16·7	20·9
0	16·7	20·4
Offen	16·8	—

Der Unterschied der beiden Bestimmungen ist sehr auffallend und verdienen die Resultate der Kondensatormethode um so mehr Vertrauen, als es das wahrscheinlichste ist, dass sich der Widerstand nicht sehr ändert und sich die Methode in allen Fällen mit gleicher Sicherheit durchführen liess, was bei Streintz, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nicht der Fall ist. Nach den von mir gefundenen Werten kann man wohl mit voller Sicherheit annehmen, dass sich der innere Widerstand solcher Zellen, wie sie Streintz verwendete, kaum verändert. Die kleineren Veränderungen können wohl durch Konzentrationsänderungen erklärt werden. Überdies liegen sie sehr nahe innerhalb der Versuchsfehler. Nimmt man verdünntere Lösungen, so können durch Konzentrationsänderungen etwas grössere Unterschiede hervorgerufen werden, die aber immerhin noch gegenüber den Streintzschen Angaben als verschwindend klein zu bezeichnen sind.

Als Beispiel möge folgende Tabelle dienen:

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand nach der Kondensator-Methode	Widerstand nach Streintz
1·6	27·2	102
1·44	27·2	68·3
1·28	27·0	52·9
1·12	27·0	32·0
0·96	26·8	27·6
0·80	25·8	25·0
0·64	26·6	23·5
0·48	26·6	22·1
0·32	26·4	22·9
0·16	26·4	20·4
0	26·4	20·2

Der Unterschied beträgt bei mir insgesamt 2·9%. Da Streintz nur jenen Teil unter 25·0 Ohm in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, so beträgt der Unterschied in diesem Intervall bei ihm 25%, bei mir nur $1^1/_2$%. Um nun den Nachweis zu liefern, dass diese kleineren Abweichungen wirklich nur auf Konzentrationsänderung zurückzuführen sind, machte ich eine Reihe Versuche unter rasch wechselnden Bedingungen, wie sie die schnellen Bestimmungen der Kondensatormethode zulassen. Hier mögen einige davon erwähnt werden.

Bei 100 Ohm im Nebenstromkreis hat die Zelle den Widerstand:

kompensiert $W_1 = 27{\cdot}2$

„ $W_2 = 27{\cdot}4$.

Bei 30 Ohm:

kompensiert $W_1 = 27{\cdot}4$

„ $W_2 = 27{\cdot}6$

Bei dem Widerstand unendlich $W = 27{\cdot}6$.

Ferner untersuchte ich den Widerstand erst bei geschlossenem Stromkreis und dann möglichst rasch bei teilweiser Kompensierung des Stromes, also bei verschiedener Stromstärke resp. Dichte.

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand
I.	
0	33·2
1·44	33·2
II.	
0	32·8
1·24	32·8
III.	
0	32·5
0·96	32·5

IV.

Elektrom. Gegenkraft	Widerstand
0	32·0
0·80	32·0

Das Zeitintervall zwischen den Messungen jeder Gruppe war möglichst kurz, im Durchschnitt $^1/_2$ Minute, während zwischen den Doppelmessungen 10—15 Minuten verstrichen, während welcher die Elektrolyse ungehindert ihren Fortgang fand. Es zeigen daher diese Versuche, dass mit einer Änderung der Stromstärke keine sofortige Änderung des Widerstandes verbunden ist, sondern dass diese erst allmählich eintritt.

Die gewonnenen Resultate machen wohl ein weiteres Eingehen auf die Streintzschen Resultate hier überflüssig. Die Befürchtung F. Streintzs, eine einwandsfreie Bestimmung des inneren Widerstandes einer galvanischen Zelle während gleichzeitiger Elektrolyse sei unmöglich, kann nach diesen Ausführungen wohl nicht mehr geteilt werden.

V. Messungen des inneren Widerstandes an Akkumulatoren.

Wenn auch auf diesem Gebiete Messungen öfters ausgeführt wurden, so erscheint doch eine einwandsfreie Bestimmung der vorliegenden Verhältnisse wünschenswert, da viele der hierzu verwendeten Methoden, wie schon eingangs erwähnt, nicht verlässlich sind. Mit Widerstandsmessungen an Akkumulatoren bei gleichzeitiger Ladung und Entladung hat sich auch F. Streintz[1]) in seiner ersten der beiden Arbeiten befasst. Der Verfasser legt den Hauptwert auf die Bestimmung des Widerstandes für verschiedene Stromstärken bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung. Die starken Schwankungen, denen nach diesen Messungen der Widerstand unterworfen wäre, lassen starke Zweifel an der Richtigkeit der gefundenen Werte aufkommen. Dass die von Streintz gefundenen Zahlen keineswegs der Wirklichkeit entsprechen, sondern auf die schon besprochenen Fehler der Methode zurückzuführen sind, werden die mit der Kondensatormethode ausgeführten Messungen zeigen. Zudem ist für diese Messungen die Streintzsche Methode aus dem Grunde nicht sehr geeignet, da sie so kleine Widerstände, wie sie selbst die kleinsten Gebrauchsakkumulatoren noch haben, nur sehr schwierig zu messen gestatten. Nun ist hier aber von besonderem Werte, die Änderungen des Widerstandes von zum praktischen Gebrauch geeigneten Akkumulatoren ihrem absoluten Betrage nach zu kennen.

[1]) Siehe Anmerkung [1]) auf Seite 97.

Die Kondensatormethode hat sich nun bei diesen Messungen ebenso sehr bewährt, wie bei den früher angeführten Versuchen, trotzdem wir es mit Widerständen von nur wenigen hundertstel Ohm zu thun hatten. Als Versuchszellen wurden kleine Gebrauchsakkumulatoren, wie sie zu Telegraphenzwecken oder als Taschenakkumulatoren im Gebrauch stehen, verwendet. Die öfter auftretenden, nicht von der Polarisationskapazität herrührenden Nebengeräusche im Hörtelephon können durch Legung eines Erdschlusses an einem Punkte, wo der Brückenzweig einmündet, verhindert werden. Das System selbst, sowie die Richtigkeit der Methode wird hierdurch in keiner Weise beeinträchtigt. Das Minimum ist zufriedenstellend und ein scharfes Einstellen möglich. Wie bei allen ähnlichen, erzielt man die genaueste Einstellung durch Aufsuchen zweier nahe dem Minimum gelegener Punkte gleicher Tonstärke.

Zunächst will ich auf die Bestimmung des inneren Widerstandes von Akkumulatoren bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung, aber verschiedenen Stromstärken, bei welchen Streintz so merkwürdige Resultate gefunden, näher eingehen.

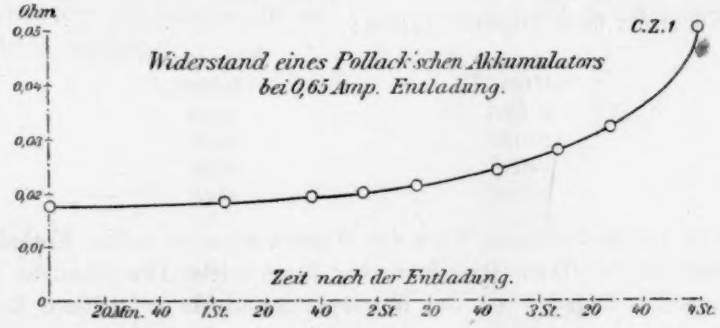


Fig. 3.

Ein Akkumulator (Pollack) von ungefähr 2 Ampèrestunden Kapazität wurde entladen bis auf 1·7 Volt und dann verschiedene Stromstärken entnommen. Es ergab sich dabei:

Stromstärke in Ampère	Widerstand in Ohm
0	0·0422
0·1	0·0421
0·2	0·0423
0·48	0·0423
0·65	0·0423
1·0	0·0423
0	0·0422

Die Abweichungen liegen innerhalb der Versuchsfehler. Um eine Kontrolle zu haben, wechselte ich öfters das Verhältnis der Kondensatoren. Trotzdem war die Übereinstimmung eine sehr gute, so dass man wohl sagen darf, dass sich der Widerstand unter den gegebenen Umständen nicht wesentlich ändert. Nach Streintz wären die Widerstände die folgenden:

Stromstärke	Widerstand
0	0·215
0·0476	0·253
0·0534	0·240
0·0600	0·245
0·120	0·191
0	0·235

Übrigens stimmen die Werte für die Stromstärke 0 bei Streintz vor und nach der Untersuchung auch nur schlecht miteinander, nämlich auf 10%. Ganz gleiche Resultate, wie die schon angegebenen, erhielt ich bei ganz voll geladenen Elementen, sowie auch bei halb entladenen.

Merkwürdige Resultate bekam Streintz, wenn er vollgeladene Elemente mit geringen Stromstärken weiter lud.

Streintz fand folgende Zahlen:

Ampère	Widerstand
0·120	0·950
0·0238	4·535
0·0159	4·530
0·0495	0·458
0·0476	2·050

Der durchschnittliche Wert des Widerstandes bei halber Entladung war ungefähr 0·2 Ohm. Dass hier aber keine solche Abweichungen vorliegen, mögen folgende mit der Kondensatormethode gefundenen Resultate zeigen:

Ampère	Widerstand
0	0·0186
0·02	0·0187
0·05	0·0187
0·10	0·0186
0·20	0·0185
0·46	0·0185
1·0	0·0186
0	0·0186

Die Messungen waren wieder an dem schon erwähnten Pollackschen Akkumulator ausgeführt worden; ein Hagener Telegraphenakkumulator gab die gleichen Ergebnisse. In allen diesen Fällen wurde das Verhältnis der Kondensatoren öfters gewechselt.

Wie schon im Kapitel IV ausgeführt wurde, sind die Abweichungen bei Streintz entschieden auf Fehler in der Methode zurückzuführen. Die Abweichungen, die nun aber F. Uppenborn findet, können wohl auf Konzentrationsänderungen an den Elektroden zurückgeführt werden. Man darf auch nicht vergessen, dass bei der Uppenbornschen Anordnung nur bei gleichmässiger Widerstandsänderung der vier Elemente eine proportionale Menge Wechselstroms durch den Stromzweig geht. Ist dies nicht der Fall, so wird die beobachtete scheinbare Änderung des Widerstandes grösser sein als die thatsächliche. Die Abweichungen, die Uppenborn findet, sind indessen im Vergleich zu den Streintzschen relativ klein und verlaufen vor allem regelmässig, indem sie bei zunehmender Stromstärke ganz regelmässig abnehmen. Hier sei noch erwähnt, dass sich bei Kupronelementen, mit denen ich einige Versuche anstellte, nicht solche Resultate finden konnten, wie sie nach den Angaben Uppenborns[1]) zu erwarten waren. Ich untersuchte nämlich zwei Kupronelemente zuerst einzeln in der Wheastoneschen Brücke unter Vorschaltung eines Kondensators vor das Telephon; hierauf zusammen gegeneinander geschaltet. Die Summe der beiden ersten differierte von der zweiten nur um 1%. Versuche mit der Kondensatormethode ergaben:

Stromstärke	Widerstand
0	0·0170
0·25	0·0170
0·38	0·0170
0·44	0·0170
0·5	0·0168
0	0·0170
1·0	0·0170
1·4	0·0170
1·5	0·0171
2	0·0169
0	0·0168

In einem anderen Falle fand ich sogar eine Erhöhung des inneren Widerstandes, doch dürfte dies auf starke Erschöpfung des Elementes, das schon lange in Gebrauch stand, zurückzuführen sein. Die nach Uppenborn zu erwartenden Resultate trafen wenigstens in diesem Falle nicht ein. Doch fand ich auch öfter wieder ähnliche Verhältnisse, besonders bei Verwendung verdünnter Lösungen. In diesen liessen sie sich aber in den meisten Fällen auf Konzentrationsänderungen mit ziemlicher Sicherheit zurückführen.

[1]) Zeitschr. f. Elektr. 91, 157.

Mit diesem glaube ich genügend auf den inneren Widerstand bei verschiedener Stromentnahme eingegangen zu sein und will mich nun mit dem Widerstand bei verschiedenen Phasen der Ladung oder Entladung näher beschäftigen.

Nachstehende Messungen sollen ein Bild von der Widerstandsänderung bei fortschreitender Ladung oder Entladung geben.

Ein Pollackscher Akkumulator wurde bis zur Gasentwickelung geladen und zeigte dabei 0·0175 Ohm Widerstand und 2·25 Volt Spannung. Er wurde nun mit 0·67 Ampère entladen. Seine Kapazität betrug ungefähr zwei Ampèrestunden.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·67	0·0177
1 Stunde	0·66	0·0184
1 Stunde 28 Min.	0·65	0·0193
1 „ 43 „	0·65	0·0213
2 „ 5 „	0·645	0·0221
2 „ 40 „	0·635	0·0246
3 „ 10 „	0·625	0·0261
3 „ 23 „	0·620	0·0286
3 „ 50 „	0·60	0·0334
4 „ 43 „	0·35	0·0516

Der Verlauf ist ziemlich regelmässig und wird noch deutlicher aus Fig. 3. Um mich ferner zu überzeugen, ob gleiche Widerstandsänderungen unter allen Umständen eintreffen, untersuchte ich denselben Akkumulator bei langsamer Entladung. Nachdem er wieder bis zur Gasentwickelung geladen war, wurde er mit 0·27 Ampère entladen.

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand
0	0·27	0·0165
1 Stunde 10 Min.	0·27	0·0168
1 „ 50 „	0·27	0·0171
2 „ 20 „	0·27	0·0181
2 „ 50 „	0·27	0·0189
3 „ 20 „	0·27	0·0206
4 „ 20 „	0·27	0·0225
6 „ 55 „	0·26	0·0250
8 „ 25 „	0·26	0·0401
9 „	0·25	0·0475
10 „ 45 „	0·24	0·0700

Als ich hierauf den Akkumulator über Nacht stehen liess, ging der Widerstand wieder auf 0·480 zurück, um bei weiterer Entladung wieder auf 0·6710 Ohm zu steigen und zwar innerhalb 40 Minuten.

Damit nun beide Versuchsreihen sich richtig miteinander vergleichen lassen, müssen sie auf gleiche Ampèrestundenkapazität zurückgeführt werden. Beziehen wir nun den Widerstand auf ungefähr gleiche Ampèrestunden nach der Entladung, so erhalten wir folgendes Bild:

Bei schneller Entladung	Bei langsamer Entladung
0·0177	0·0165
0·0184	0·0171
0·0193	0·0181
0·0213	0·0206
0·0261	0·0251
0·0516	0·0475

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass für beide Fälle die Widerstandsveränderung parallel verläuft. Um mich nun noch zu überzeugen, dass diese Widerstandsänderung charakteristisch für den Bleiakkumulator seien, führte ich dieselben Messungen an einem Hagener Telegraphenakkumulator aus, und zwar bei stärkerer Beanspruchung. Die Werte für den Widerstand waren folgende:

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	1·5	0·0095
30 Min.	1·4	0·0098
1 Stunde 5 „	1·4	0·0108
1 „ 40 „	1·4	0·0126
2 „ 0 „	1·3	0·0132
2 „ 50 „	1·25	0·0163
3 „ 5 „	1·1	0·0220

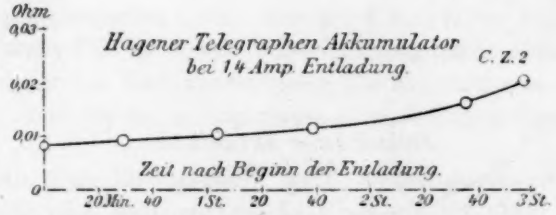


Fig. 4.

Der Akkumulator war bis zur Gasentwicklung geladen und hatte 2·2 Volt elektromotorische Kraft, während nach Beendigung des Versuches seine Spannung 1·7 Volt betrug. Eine Wiederholung des Versuches ergab ganz gleiche Werte. Einen übersichtlichen Vergleich mit den früheren Werten wird die Fig. 4 geben. Aus vorliegendem wird man über die Widerstandsänderung bei der Entladung in genügendem Masse unterrichtet. Bei Betrachtung der Tabellen und Widerstandskurven ist zunächst auffällig, dass der Widerstand zuerst langsam, dann aber immer

schneller steigt. Wie erinnerlich, zeigt die elektromotorische Kraft, wenn man von dem ersten kurzen Teile absieht, ähnliche, allerdings aber umgekehrte Verhältnisse, indem sie von 2 Volt erst langsam, dann aber immer schneller sinkt. Da nun aber, wie aus früherem zu ersehen, der Widerstand einer Phase für die verschiedensten Stromstärken konstant ist, so liegt der Gedanke wohl nahe, dass die Widerstandsänderung in einem innigen Zusammenhange mit den chemischen Vorgängen steht.

Unsere nächste Aufgabe ist nun die Untersuchung des Widerstandes bei der Ladung. Hierüber sind am auffallendsten die Angaben von Boccali[1]). Er fand nämlich, dass zuerst der Widerstand sinkt, während er bei Eintritt der Gasentwickelung wieder ziemlich stark ansteigt. Nach unseren früheren Messungen ist ein solches Resultat sehr unwahrscheinlich. Wären die Angaben Boccalis richtig, so müsste der Widerstand bei gleicher Phase der Ladung oder Entladung verschieden sein, was unseren früheren Messungen direkt widersprechen würde. Das natürlichste wäre, dass der Widerstand bei der Ladung in ähnlicher Weise zurückgeht, wie er bei der Entladung gestiegen ist. Dass dies in der That eintrifft, mag nachstehende Tabelle zeigen:

Zeit nach Beginn der Ladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·525	0·0399
45 Min.		0·0309
1 Stunde 40 „		0·022
2 „ 5 „		0·021
3 „		0·0199
4 „		0·0194
5 „ 20 „		0·0191

C.Z.3

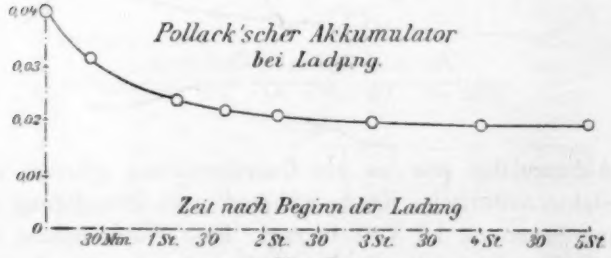


Fig. 5.

Die Ladung geschah mit 10 Volt unter Vorschaltung eines grösseren Widerstandes, so dass y bei der Berechnung des wahren Widerstandes

[1]) Boccali, Elektrotechn. Zeitschr. 91, 51.

1891?

der Zelle vernachlässigt werden konnte. Auch hier wurde öfters das Verhältnis der Kondensatoren gewechselt. Die dabei gewonnenen Resultate stimmen vollkommen miteinander überein. Die Widerstandskurve zeigt uns deutlich, dass der Widerstand bei der Ladung in demselben Sinne zurückgeht, wie er bei der Ladung ansteigt.

Unsere weitere Aufgabe ist es, die Widerstandsänderung der einzelnen Elektroden zu untersuchen. Nach dem Verlaufe der Widerstandskurve ist nämlich zu schliessen, dass der Widerstand im Zustande stärkerer Entladung als Übergangswiderstand an den Elektroden sitzt. Es ist daher interessant, zu sehen, ob dies auf beide Elektroden sich gleichmässig verteilt. Eine Erklärung finden diese Vorgänge, insofern jetzt die allgemein acceptierte Ansicht dahin geht, dass sich in den Elektroden bei der Entladung Bleisulfat bildet. Ob wir nun annehmen, dass sich normales oder basisches Bleisulfat bildet, so leiten jedenfalls diese Körper viel schlechter als Blei oder Bleisuperoxyd. Die schlechte Leitung des Bleisulfates kommt aber jedenfalls erst in den späteren Phasen der Entladung in Betracht, während, so lange genügend Blei und Bleisuperoxyd vorhanden ist, der Widerstand nur in dem Masse steigt, als die Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Diese letztere Erscheinung ist ja schon lange bekannt, da man mit Hilfe eines Aräometers den Grad der Entladung misst.

Um nun Messungen an den einzelnen Elektroden auszuführen, stellte ich sie amalgamierten Zinkplatten gegenüber. Änderungen an der Zinkelektrode sind keineswegs zu befürchten, da kein erheblicher Übergangswiderstand auftreten kann. Für die Kombination Zink-Blei wäre Blei der positive Pol, da dieses in der Spannungsreihe hinter dem Zink steht. Um daher den Entladungsvorgang des Akkumulators zu erhalten, müssen wir einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle senden.

Die Zelle Zink-Bleisuperoxyd kann direkt entladen werden und zeigt ungefähr eine elektromotorische Kraft von 2·6 Volt. Die hierfür gefundenen Werte sind folgende:

Zeit nach Beginn der Entladung	Stromstärke	Widerstand in Ohm
0	0·56	0·115
1 Stunde	0·55	0·116
2 „ 57 Min.	0·52	0·142
5 „	0·41	0·251

Diese Werte genügen vollständig, um die Widerstandskurve konstruieren zu können, da, wie aus den früheren Messungen entnommen werden kann, sich der Widerstand regelmässig ändert und keine Sprünge macht.

Wie aus Fig. 6 zu ersehen, ändert sich der Widerstand gerade so wie im Akkumulator selbst.

Der Widerstand der Zelle *Pb—Zn* ist nachstehender (Fig. 7):

Zeit nach Beginn der Entladung	Widerstand in Ohm
0	0·0390
5 Min.	0·0397
45 „	0·0483
1 Stunde	0·0510
1 „ 40 „	0·0605

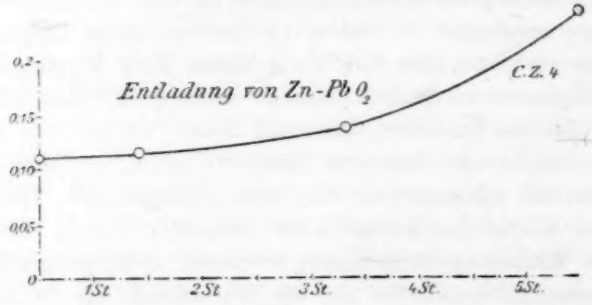


Fig. 6.

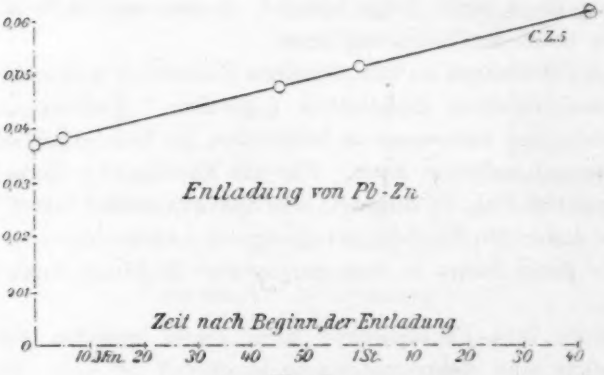


Fig. 7.

Gesagtes wird genügen, um die hier vorliegenden Verhältnisse zu zeigen.

VI. Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen, die geringe Polarisationskapazität haben.

Zur Untersuchung galvanischer Zellen, deren Polarisationskapazität so gering ist, dass mit den früher erwähnten Methoden keine Resultate zu erzielen sind, kommen von den veröffentlichten, mit Ausnahme der

schon früher erwähnten Methode von Prof. Nernst, nur noch die von Max Wien[1]) in Betracht, deren Verwendung aber für manche Fälle sich nicht einfach gestalten würde. Aus dem in Kapitel II Gesagten können wir entnehmen, dass ein gutes Minimum in der Kohlrauschschen Anordnung infolgedessen auch bei der Kondensatormethode erhalten werden muss, wenn man hinter dem Vergleichswiderstand eine entsprechende Polarisationskapazität einschaltet. Wie wir im nachfolgenden sehen werden, lässt sich dieses Mittel hauptsächlich dann mit Vorteil verwenden, wenn die Polarisationskapazität noch relativ gross ist, so dass beim direkten Vergleich mit metallischen Widerständen noch ein sehr flaches und undeutliches Minimum vorhanden ist, von einer genauen und einwandsfreien Bestimmung aber nicht mehr die Rede sein kann. Sind die Polarisationskapazitäten der zu untersuchenden Zellen gering, so machen sich verschiedene störende Einflüsse geltend. Aus diesem Grunde giebt der Vergleich zweier Polarisationskapazitäten allgemein kein vollkommen reines Minimum.

Bei meinen Versuchen mit der Kondensatormethode mit eingeschalteter Polarisationskapazität wurde als solche verwendet platiniertes und blankes Platin in Schwefelsäure, sowie Nickel in Kalilauge. Die Elektroden der Zelle bestanden aus rechteckigen Platten von $2{\cdot}5 \times 5\ cm^2$, die im Abstande von einigen Millimetern in geeigneter Weise befestigt waren. Die Platinplatten waren auf Glasplatten aufgekittet und durch Glasstückchen in konstantem Abstande gehalten. Die Nickelplatten waren aus so starkem Blech geschnitten, dass eine Verbiegung unter gewöhnlichen Verhältnissen ausgeschlossen war. Der Abstand der Elektroden braucht nur insofern konstant zu sein, als der Widerstand der Zelle annähernd gleich und vor allem möglichst klein sein muss, ohne dass Kurzschluss zu befürchten wäre.

Als zu untersuchende Zelle wurden Nickelplatten in Kalilauge genommen.

Es wurden nun Messungen bei gleichzeitiger Elektrolyse gemacht. Das Minimum ist im stromlosen Zustande ein sehr gutes. Bei gleichzeitiger Elektrolyse verschlechtert sich dasselbe.

Die Versuche ergaben bei Verwendung platinierter Platinelektroden:

Stromstärke (Ampère)	Widerstand in Ohm
0	2·523
0·062	2·571
0·111	2·515

[1]) Wied. Ann. (1896), 39.

Ein anderer Versuch ergab:

0 Ampère	2·012 Volt
0·062	2·011

Blankes Platin in Schwefelsäure als Polarisationskapazität ergab ein gleiches Resultat. Eine direkte Kontrolle der Methode auf ihre Genauigkeit ist natürlich nicht möglich, da keine Methode existiert, die uns die Untersuchung solcher Zellen gestattet.

Sind die Nickelplatten der Versuchszelle gross, so kann man zur Kompensation auch platinierte Platinzellen zur Konzentration verwenden. Das Minimum ist in diesem Falle meist gut.

Stromstärke	Widerstand
0·06 Amp.	0·690
0·1	0·696
0·31	0·688

An dieser Stelle sei noch besonders darauf aufmerksam gemacht, dass bei relativ kleinem Widerstand des zur Stromquelle gehenden Zweiges gegenüber der zu untersuchenden Zelle die eingangs angegebene Näherungsformel nicht mehr gültig ist, sondern die Berechnung nach dem Stromverteilungsgesetz geschehen muss. In diesem Falle genügt es natürlich auch nicht, den erwähnten Widerstand bloss annähernd in Rechnung zu ziehen. Eine genügend genaue und die bequemste Bestimmung lässt sich erzielen, wenn man die Zelle ausschaltet, so dass der Wechselstrom nur durch die Stromquelle geht. Dieses Hilfsmittel wurde in den zwei letzten Fällen der oben angegebenen Tabelle ergriffen.

Auch bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass das Minimum bei gleichzeitiger Elektrolyse sich wesentlich verschlechterte. Es dürfte daher diese Methode nur für die praktische Verwendung empfehlenswert sein, wenn man es mit der Untersuchung von Zellen im stromlosen Zustande und mit immerhin noch grösserer Polarisationskapazität zu thun hat.

Weit geeigneter als die vorstehend beschriebene Methode ist die direkte Vergleichung der Zelle mit einer Kapazität und dahinter geschaltetem Widerstand, wie sie Herr Gordon[1]) nach den Angaben Prof. Nernsts zur Bestimmung der Polarisationskapazität verwendete (siehe Fig. 8). Durch die Brücke kann kein Strom fliessen, wenn man vor das Telephon noch einen Kondensator schaltet. Wird als Vergleichskondensator eine der früher bei der Kondensatormethode verwendeten Kapazitäten benutzt, so hat sich leider der Übelstand herausgestellt, dass die Vergleichskapazität für die meisten Fälle viel zu klein ist, so dass man zu sehr an das eine Ende der Brücke kommt, und die Ein-

[1]) Zeitschr. für Elektroch. 1896/97, Heft 8. p 163-164, Vol. 3.

stellung auf den Widerstand viel zu ungenau wird. Um nur ein Beispiel zu erwähnen, hatten Platinelektroden von nur $8 \times 15\,mm^2$ eine Kapazität von mehr als 100 Mikrofarad. Ein Kondensator von nur

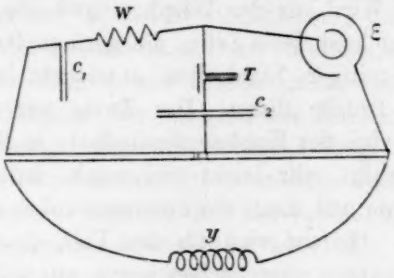


Fig. 8.

10 Mikrofarad ist aber schon ziemlich gross. Wollte man aber Zellen verwenden, wie sie zu elektrolytischen Versuchen verwendet werden, so könnte von einer genaueren Bestimmung selbst unter Verwendung der grössten bis jetzt konstruierten Kondensatoren nicht die Rede sein. Es ist daher für unsere Zwecke notwendig, eine weit grössere Kapazität zu wählen. Eine einfache Polarisationskapazität wird man nicht immer wählen können, da Strom durch die Brücke geht. Ich versuchte deshalb Aluminiumplatten. Wie schon längere Zeit bekannt, hat dieses Metall als Elektrode die Eigenschaft, dass es nach kürzerer Zeit einem Gleichstrom grossen Widerstand entgegensetzt, indem sich die Anode mit einer Schicht von Aluminiumhydroxyd überzieht. Bei meinen diesbezüglichen Versuchen fand ich, dass bei Durchleitung eines Stromes von höherer Spannung dieser Zustand für niedriger gespannte Ströme sehr rasch eintritt. Für Wechselstrom gilt hingegen das gleiche nicht. Die Kapazität ist noch immer bedeutend. Besonders vorteilhaft erscheint, dass unter allen Verhältnissen ein sehr scharfes Minimum zu erzielen war, was für unsere Zwecke von grossem Vorteile ist. Die Anordnung war folgendermassen. An eine Walzenbrücke von Hartmann & Braun war auf der einen Seite die Versuchszelle gelegt, auf der andern Seite die Polarisationskapazität aus Aluminium in bestleitender Schwefelsäure, und dahinter geschaltet ein Rheostat. Die Dimensionen der Polarisationskapazität waren ungefähr $3 \times 6\,cm^2$. Die Anordnung war so getroffen, dass nicht der Widerstand, sondern die Kapazität variabel war, und zwar konnte sie an einer Stellvorrichtung durch eine Schraube mehr oder weniger in die Schwefelsäure getaucht werden. Da die Aluminiumplatten die oben erwähnte Eigenschaft nicht dauernd behalten, so ist es notwendig, ungefähr alle acht Tage einen

Strom von grösserer Spannung einige Minuten in derselben Richtung, in welcher er bei der Messung durchgehen würde, durchzuschicken. Änderungen der Kapazität kommen für die Widerstandsbestimmung nicht in Betracht. Wird vor das Telephon noch ein beliebiger Kondensator geschaltet, so kann jede Zelle, die geringe Polarisationskapazität besitzt, bei gleichzeitiger Elektrolyse untersucht werden, ohne dass Strom durch die Brücke fliesst. Der Zweig zur Stromquelle ist in gleicher Weise wie bei der Kondensatormethode in Rechnung zu ziehen. Die Einstellung erfolgt sehr leicht und rasch, indem man zuerst die Brücke auf Minimum und dann die Polarisationskapazität auf schwächsten Ton einstellt. Hierauf wird für den Fall, dass die Polarisationskapazitäten schon nahezu ausgeglichen waren, ein nochmaliges Einstellen der Brücke sofort ohne weiteres Probieren gutes Minimum und daher ein richtiges Resultat liefern. Das rohe Einstellen der Polarisationskapazität erfolgt sehr leicht durch einfaches Heben und Senken des Flüssigkeitsgefässes mit der Hand; man weiss dann die ungefähre Stelle und kann nun die Platten erst bis auf jene Stelle einsenken, um dann erst für die genaue Einstellung sich der Schraube zu bedienen, die die Platten für die rohe Einstellung viel zu langsam verschiebt. Besonders zu bemerken ist noch, dass für genauere Einstellung es nicht genügt, die Einstellung bloss auf ein gutes Minimum zu machen, sondern jener Punkt aufzusuchen ist, bei dem keine Änderung der Klangfarbe des Telephontones eintritt. Die letztere Einstellung ist in vorliegendem Falle bei einiger Übung präzise auszuführen und ergiebt die drei- bis vierfache Genauigkeit der ersten. Das Minimum ist so scharf, dass die Einstellung auf ein Tausendstel der Länge der Brücke leicht durchzuführen ist. Da die Aluminiumplatten sehr leicht gegen grössere oder neue zu vertauschen sind, so spielt grössere oder geringere Haltbarkeit für die Brauchbarkeit der Methode keine wesentliche Rolle. Im allgemeinen dürfte bei Einhaltung nachstehender Massregeln die Haltbarkeit eine ziemlich lange sein. Die Platten sind nach Gebrauch gut abzuspülen. Die Platten sollen ausser Gebrauch entweder an freier Luft liegen oder ganz in die Schwefelsäure tauchen. Tauchen sie nur teilweise in die Flüssigkeit, so zieht die rauhe Oberfläche, die ausserhalb jener steht, durch Kapillarität Flüssigkeit an, wobei das Wasser verdunstet. Die konzentrierte Säure greift das Aluminium stark an, und es bildet sich schon nach wenigen Tagen eine dicke Kruste von Aluminiumsulfat, die vor weiterem Gebrauch entfernt werden muss. Will man Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse untersuchen, so thut man gut, die Platten von grösseren Versuchsreihen mit einem Strom von 8 bis 10 Volt Spannung wieder

aufzuladen, was, wie schon früher erwähnt, nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Da ein direkter Vergleich mit einer der schon erprobten Methoden in unserem vorliegenden Falle nicht möglich war, musste ich die Prüfung in folgender Weise vornehmen. Ich bestimmte den Widerstand eines elektrolytischen Troges, aus dessen geometrischen Dimensionen bei bekannter Leitfähigkeit der verwendeten Lösung der Widerstand berechnet werden konnte. Der elektrolytische Trog bestand aus einem Glasrohre von 1·3 cm Durchmesser, auf deren einen Seite die eine Nickelelektrode angekittet war, während die andere Elektrode, die ziemlich genau in das Rohr passte, verschiebbar war. Ich fand so für eine 4·75 fach normale Lösung von *NaOH* als molekulares Leitvermögen 69·2, während Kohlrausch dieses zu 69·5 bestimmte. Für eine 0·45 fach normale Lösung fand ich 169·8, während Kohlrausch 169·0 angiebt. Kalilauge ergab ähnliche gut stimmende Werte.

Um nun auch für Zellen mit geringer Polarisationskapazität die Unabhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke nachzuweisen, untersuchte ich Kalilauge zwischen zwei Nickelelektroden. Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Stromstärke in Ampère	Widerstand in Ohm
0	1·83
0·03	1·78
0·058	1·77
0·095	1·79
0·140	1·83

Der Widerstand bleibt nahe konstant. Sehr bemerkenswert ist, dass bei diesen Versuchen die Polarisationskapazität sich bedeutend änderte, und zwar stieg sie bei gleichzeitiger Elektrolyse auf ihren 3 fachen Betrag. Wurde die Elektrolyse unterbrochen, so fiel sie allerdings schnell, aber doch allmählich auf ihren früheren Wert zurück. Diese Erscheinung lässt sich wohl durch die von den Elektroden okkludierten Gase erklären. Wie die Messungen zeigen, ist es durch vorstehend beschriebene Methode möglich, Zellen von geringer Polarisationskapazität, die bis jetzt kaum oder nur schwierig untersucht werden konnten, sowohl offen, als auch während gleichzeitiger Elektrolyse zu messen.

VII. Zusammenfassung.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war einerseits die Erprobung von Methoden, die eine Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen gestatten in den Fällen, wo die bisher bekannten Me-

thoden aus irgend welchen Gründen versagten oder ungenau wurden, anderseits die Durchführung von Messungen des inneren Widerstandes an Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse.

Die gewonnenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

I. 1. Zellen mit grosser Polarisationskapazität können mit der Kondensatormethode sowohl öffen als auch während der Elektrolyse untersucht werden.

2. Ist das Minimum nicht mehr gut, so genügt die Einschaltung einer Polarisationskapazität im Zweige des Vergleichswiderstandes.

3. Für alle anderen Fälle ist die Zelle mit einer Polarisationskapazität aus Aluminiumplatten zu vergleichen.

II. Die Messungen, die mit diesen Methoden angestellt wurden, ergaben, dass die inneren Widerstände galvanischer Zellen bei gleichzeitiger Elektrolyse unabhängig von der Stromstärke, beziehungsweise Stromdichte, also keineswegs eine Funktion dieser Grössen sind, wie den Messungen Streintz's zu entnehmen wäre. Die sehr kleinen Schwankungen des Widerstandes sind offenbar auf Konzentrationsverschiebungen in der Lösung zurückzuführen.

III. Der Verlauf der Widerstandsänderung bei Akkumulatoren zeigt sich in einer zuerst langsam und dann immer schneller verlaufenden Zunahme bei der Entladung, während bei der Ladung ein gleicher Rückgang konstatiert werden konnte. Die Erklärung dieser Erscheinungen dürfte erstens im Rückgang der Schwefelsäurekonzentration, sowie besonders auch in einem Übergangswiderstand an der Elektrode selbst zu suchen sein, an welchen insbesondere die Bleisuperoxydelektrode beteiligt ist.

IV. Die angeführten Messungen beweisen die Sicherheit und einfache Handhabung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes unter den geforderten Verhältnissen. Eine Bestimmung des inneren Widerstandes während gleichzeitiger Elektrolyse ist in allen den Fällen möglich, wo dessen Grösse ein hundertstel Ohm übersteigt.

V. Da wir w als konstant ansehen dürfen, so darf die Forderung $E = \varepsilon + iw$ für Elektrolyten als erfüllt angesehen werden.

Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Nernst für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Ueber die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Karbonylsulfids.

Von

Gustav Buchböck.

Der chemisch-mineralog. Fachsektion der k. ung. naturw. Gesellschaft vorgelegt am 30. März 1897.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Das Karbonylsulfid zerfällt[1]) in wässeriger Lösung in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Diese Umsetzung findet bei gewöhnlicher Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit statt. Zweck dieser Arbeit ist, den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion hauptsächlich zu dem Behufe zu studieren, um der Frage über den Einfluss sogenannter „indifferenter", d. h. auf die reagierenden Stoffe chemisch nicht einwirkender Körper auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu treten. Die endgültige Lösung dieses Problems wäre um so wünschenswerter, als die bisherigen Forschungen auf diesem Gebiet noch wenig allgemein gültige Resultate aufzuweisen haben.

Experimentelles Verfahren.

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa ein gleiches Volum Karbonylsulfid, welches in kurzer Zeit nach der Gleichung zerfällt:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Der zeitliche Verlauf dieser Reaktion wird am besten durch Bestimmung des entstandenen H_2S gemessen. Zu diesem Zwecke eignet sich, sowohl in Bezug auf Genauigkeit, als auf schnelle Ausführung, am besten das jodometrische Verfahren. Dieses liefert, wenn man die H_2S-haltige Flüssigkeit zur überschüssigen Jodlösung setzt und den Jod-Überschuss mit $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert, übereinstimmende Resultate. Der Übergang ist unter solchen Umständen scharf, und die Resultate sind von der Verdünnung unabhängig, Die so erhaltenen

[1]) C. v. Than, Über das Kohlenoxysulfid: Ann. der Chemie und Pharmazie. 5. Supplementband (1867), S. 236.

Werte sind, obwohl sie untereinander sehr gut übereinstimmen, etwas grösser[1]), als jene, welche die gebräuchlichen Oxydations-Methoden liefern; werden jedoch alle Messungen jodometrisch gemacht, so ist diese konstante Differenz der beiden Methoden auf den Wert der Reaktionsgeschwindigkeit, welcher nur von dem Verhältnis der einzelnen Bestimmungen abhängt, ohne Einfluss.

Zur quantitativen Bestimmung des Karbonylsulfids kann man die Eigenschaft benutzen, dass es mit starken Basen fast momentan nach der Gleichung

$$COS + 4\,KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2\,H_2O$$

zerfällt. Macht man dann durch Ansäuern den H_2S frei, so kann dieser wie oben jodometrisch bestimmt werden.

Da sich die Alkalisulfide ungemein rasch oxydieren, so verwendet man statt der reinen KOH-Lösung stark alkalische $ZnSO_4$-Lösung. Das entstehende ZnS oxydiert sich nicht an der Luft und ist in Säuren leicht löslich. Die Bestimmung geschieht zweckmässig in dem Doppelkolben Fig. 1. Nachdem man in den einen Kolben im Überschuss zu verwendende $^1/_{50}$-norm. Jodlösung, und in den anderen alkalische $ZnSO_4$-Lösung gegeben, setzt man zur letzteren die COS enthaltende Flüssigkeit hinzu. Das COS zersetzt sich sehr rasch, was man daran erkennt, dass sich der Niederschlag (ZnS) gut absetzt und die darüber stehende alkalische Flüssigkeit klärt. Nun kühlt man den Kolben, sowie die zum Ansäuern bestimmte Säure (verdünnte Salz- oder Schwefelsäure) mit Eis, säuert an, stöpselt zu und lässt die H_2S-haltige Flüssigkeit durch das Verbindungsrohr zur Jodlösung fliessen. Dann schüttelt man zur Zersetzung des gasförmigen H_2S und titriert das überschüssige Jod mit $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück.

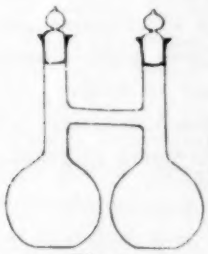


Fig. 1.

Den zur genauen Messung der COS-, resp. H_2S-Lösung dienenden Apparat beschreibe ich weiter unten.

Die folgenden Daten zeigen, dass sowohl die direkte, als auch die mittels $ZnSO_4$ ausgeführte jodometrische Bestimmung zu Resultaten führen, welche von der Verdünnung unabhängig sind.

Die ersten sechs Versuche wurden mit konzentrierterem, die letzten sechs mit verdünntem H_2S-Wasser gemacht. Beim 1., 2., 7., 8. und

[1]) Dies bemerkte schon Klobukow (Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1868. 1885), der aber diese Abweichung dem Schwefelgehalt des zu seinen Versuchen benutzten Zinkes zuschrieb.

12. Versuch setzte ich das H_2S-Wasser direkt der Jodlösung zu; beim 12. stand das H_2S-Wasser vor dem Titrieren 24 Stunden lang in dem später zu beschreibenden Apparat. Beim 3. Versuch wurde das H_2S-Wasser vorher fünffach verdünnt und im übrigen wie sonst verfahren. Bei den übrigen Versuchen verwendete ich alkalische $ZnSO_4$-Lösung; beim 5. wurde, abweichend von den übrigen Versuchen, die Jodlösung der H_2S-haltigen Flüssigkeit zugesetzt.

Nummer des Versuchs	Angewandte cm³ $^1/_{50}$-norm. J-Lösung	Zum Zurücktitrieren verbrauchte cm³ $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung	Zum Titrieren von 50 cm³ H_2S-Wasser verbrauchte cm³ $^1/_{50}$-norm. J-Lösung
1.	135·83	9·98	125·85
2.	„	10·00	125·83
3.	„	10·00	125·83
4.	„	10·03	125·80
5.	„	9·62	126·21
6.	„	9·99	125·84
7.	26·12	1·74	24·38
8.	26·12	1·71	24·41
9.	26·02	1·69	24·33
10.	26·10	1·72	24·38
11.	26·12	1·75	24·37
12.	26·12	1·78	24·34

Wie die angeführten Zahlen zeigen, stimmen die einzelnen Versuche in dem Falle, wenn das H_2S-Wasser zur Jodlösung gefügt wird, gut überein; verfährt man umgekehrt (siehe 5. Versuch), so erhält man ein abweichendes Resultat. Ich konnte von dem näheren Studium dieser Fehlerquelle bei dieser Gelegenheit um so eher abstehen, als dieselbe bei den Versuchen immer leicht zu vermeiden ist.

Das *COS* wurde nach dem Verfahren von Klason[1]) aus gesättigter *KCSN*-Lösung mittels verdünnter Schwefelsäure dargestellt und behufs Reinigung von fremden Gasen und Schwefelkohlenstoff durch 33%ige Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure, endlich durch eine Röhre geleitet, welche im Vakuum frisch ausgeglühte Holzkohle[2]) enthielt. Das so gereinigte Gas wurde in kleinen starkwandigen Glasröhren mittels festem CO_2 und Äther kondensiert und die Röhren in zugeschmolzenem Zustand aufbewahrt. Zur Herstellung der *COS*-Lösung kühlt man eine solche Röhre ab, öffnet sie und verbindet sie mit einer Waschflasche, welche ausgekochtes Wasser enthält. Während des langsamen Erwärmens der Kältemischung entweicht das Gas in regelmässigem Strome, beson-

[1]) Journal f. prakt. Chemie (N. F.) **36**, 67.

[2]) L. Ilosvay, Sur quelques données physique de l'oxysulfure de carbone. Bull. de la soc. chim. de Paris **37**, 294 (1882).

ders wenn man das aus der Waschflasche tretende Gas durch eine beliebig tief in Quecksilber tauchende Röhre ableitet. Durch Anwendung dieses grösseren Druckes und öfteres Umschütteln lässt sich die Zeit der Sättigung bedeutend abkürzen.

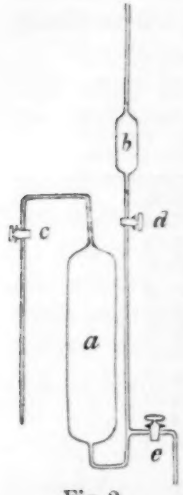


Fig. 2.

Um zum Titrieren von Zeit zu Zeit schnell und ohne Verlust bestimmte Volumina der *COS*-Lösung abzumessen, benutzte ich den Fig. 2 abgebildeten Apparat. Dieser besteht aus einer ca. 18 cm langen Röhre *a* von 6 cm Durchmesser und 0·5 Liter Inhalt, welche unten durch eine nach aufwärts gebogene Röhre mit der 50 cm^3-Pipette *b* kommuniziert und oben mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen und am Ende ausgezogenen Kapillarröhre endigt. An die Pipette ist unten seitlich noch eine mit einem Hahn versehene nach abwärts gebogene Röhre angeschmolzen.

Man füllt den Apparat zuerst mit Quecksilber, indem man den Hahn *d* schliesst, unter *e* ein Gefäss mit Quecksilber stellt und die Kapillarröhre *c* mit der Wasserluftpumpe verbindet. Auf ähnliche Weise füllt man die Pipette durch Schliessen des Hahnes *c* und Öffnen von *d*. Taucht man nun die Kapillarröhre in die *COS*-Lösung, schliesst *d* und öffnet *c* und *e*, so füllt sich der Apparat mit der Lösung. Man entfernt die etwa in demselben gebliebenen Gasbläschen mittels des in der Pipette enthaltenen Quecksilbers durch die Röhre *c* und schüttelt endlich den Inhalt mit dem im Apparat gebliebenen Quecksilber gut durch, damit die Lösung vollkommen homogen sei.

Hat man zur Bereitung der *COS*-Lösung gut ausgekochtes Wasser verwendet, so bleibt die Oberfläche des Quecksilbers längere Zeit ganz blank, anderenfalls schwärzt sie sich durch den von der Oxydation des H_2S herrührenden Schwefel. Da die Lösung nur am Ende der Kapillarröhre mit der Luft in Berührung kommt, bleibt ihr Titer (bei Anwendung luftfreien Wassers) während längerer Zeit unverändert, wie dies der 12. Versuch der vorstehenden Tabelle beweist.

Um dem Apparat 50 cm^3 der zu titrierenden Flüssigkeit zu entnehmen, füllt man die Pipette bis zum oberen Rande mit Quecksilber und stellt dieses durch Öffnen des Hahnes *d* auf die obere Marke der Pipette ein. Hierdurch entfernt man den in der Kapillarröhre *c* befindlichen Teil der Flüssigkeit, welcher, wenn der Apparat in einem Thermostat untergebracht ist, aus dem Wasser desselben herausragt und möglicherweise eine andere Temperatur besitzt. Dann lässt man

die zu titrierende Flüssigkeit durch Herablassen des Quecksilbers bis zur unteren Marke der Pipette in die in einem Kolben bereit gehaltene, gemessene $^1/_{50}$-normal. Jodlösung fliessen. Bei diesem Vorgehen ist die Berührung der H_2S-haltigen Lösung mit der Luft und somit jeder Verlust vermieden.

Den gefüllten und im Stativ befestigten Apparat (bei meinen Versuchen arbeitete ich immer gleichzeitig mit zwei Apparaten) stellt man in den Thermostat. Als solcher diente ein aus starkem Kupferblech verfertigtes, ca. 100 Liter fassendes Wasserbad. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr hohem Masse von der Temperatur abhängt, ist auf die Konstanthaltung derselben grosse Sorgfalt zu verwenden. Ich benutzte den in „Ostwalds Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen" S. 70 beschriebenen Thermoregulator, zu dessen Füllung ich anfänglich 10%ige Chlorcalciumlösung, bei den letzten Versuchen Alkohol verwendete. Das Wasser des Thermostats wurde durch einen von der Wasserluftpumpe gelieferten Luftstrom fortwährend in Bewegung gehalten. Die Temperatur blieb unter solchen Umständen bei Tage fast vollkommen konstant und stieg nur abends ein wenig infolge des vergrösserten Gasdruckes; die Schwankung der Temperatur erreichte niemals $^1/_{10}°$.

Meine Versuche gelten mit Ausnahme derjenigen, die ich zu dem Zwecke anstellte, um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, bei 24·94°, welche Temperatur mit Hilfe eines von der physikal.-techn. Reichsanstalt kontrollierten Thermometers auf das Gasthermometer bezogen ist.

Bei jedem Versuch wurde die Gesamtmenge des (zersetzten und unzersetzten) *COS* zweimal, bei Beginn und Beendigung des Versuches, bestimmt, und das Mittel dieser meist gut übereinstimmenden Werte zur Berechnung verwendet. Die Bestimmung des H_2S geschah, da die Zersetzung des *COS* in verdünnter Lösung und bei niederer Temperatur sehr langsam verläuft, auf folgende Weise: In einem 250 cm³-Kolben wurde die gemessene Jodlösung auf ca. 170 cm³ verdünnt, mit Eis auf 0° abgekühlt und 50 cm³ der *COS*-Lösung zugesetzt. Die Ausflusszeit der Pipette betrug etwa $^1/_2$ Minute; nach dem Mischen wurde die Zeit auf einer Chronometeruhr abgelesen und in der kalten Flüssigkeit das überschüssige Jod mit $^1/_{50}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Die ganze Bestimmung nimmt ungefähr drei Minuten in Anspruch, während welcher Zeit die Zersetzung nicht merklich vorwärts schreitet. Da bei der Berechnung der Zersetzungsgeschwindigkeit nur relative Werte in Betracht kommen, wurden nur annähernd $^1/_{50}$-normale Lösungen ver-

wendet, deren relativer Titer jedoch bei jedem Versuch besonders bestimmt wurde.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbonylsulfids in wässeriger Lösung.

Die zu untersuchende Reaktion ist, wie oben erwähnt, folgende:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird nach dem Massenwirkungsgesetz durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(C-x)(A-x)$$

ausgedrückt, worin A die ursprüngliche Konzentration des COS, x die zur Zeit t umgewandelte Menge, C die Konzentration des Wassers und k eine Konstante ist.

Nimmt man Wasser als Lösungsmittel, so kann die Änderung der Konzentration desselben vernachlässigt werden, und die Gleichung lautet

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x),$$

welche für jede monomolekulare Reaktion gilt. In dieser Gleichung bedeutet K, der sogenannte Geschwindigkeitskoëffizient, die Menge COS, die sich in der Zeiteinheit zersetzt, wenn die Konzentration des unzersetzten COS in dem betrachteten Volumen konstant eins bleibt. Der numerische Wert des Geschwindigkeitskoëffizienten hängt daher nur von der Wahl der Zeiteinheit ab.

Die obige Differentialgleichung giebt, unter der Voraussetzung, dass bei $t=0$ auch $x=0$ ist, integriert:

$$K = \frac{1}{t} \, l \, \frac{A}{A-x}.$$

Bevor ich auf die Mitteilung der einzelnen Versuche übergehe, will ich noch folgendes bemerken. Alle benutzten Messinstrumente waren sorgfältig kalibriert, und jeder Versuch wurde mit zwei voneinander unabhängig gesättigten Lösungen in zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt, welche zur Entfernung des löslichen Alkalis mehrere Stunden der Wirkung von Wasserdampf ausgesetzt und vor der Benutzung zu den hier mitzuteilenden Versuchen schon zwei Monate lang fortwährend in Gebrauch gewesen waren. Die Zeit wurde, da sich das COS schon während des Sättigens zu zersetzen beginnt, vom ersten Titrieren an gerechnet und die damals gefundene H_2S-Menge natürlich von allen titrimetrischen Angaben in Abzug gebracht. Als Zeiteinheit

ist die Minute gewählt. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskoëffizienten wurden statt der natürlichen Briggsche Logarithmen benutzt; die mitgeteilten Konstanten sind daher noch mit $M = 2{\cdot}30259$ zu multiplizieren. Im folgenden werden diese Konstanten der Kürze halber Geschwindigkeitskoëffizienten genannt, obwohl sie diesen nur proportional sind.

Die Konzentration sowohl des gesamten, als die des zersetzten *COS* ist in cm^3 $^1/_{50}$-norm. Jodlösung ausgedrückt.

In den Tabellen bedeutet n die Anzahl der in 1 Liter Lösung ursprünglich vorhanden gewesenen g-Moleküle *COS*, A die Konzentration des bei $t = 0$ (beim ersten Titrieren) vorhandenen unzersetzten *COS*, x die in der Zeit t zersetzte Menge *COS* (oder den entstandenen H_2S) und endlich $10^6 \frac{1}{M} K$ das 10^6-fache des in gewöhnlichen Logarithmen ausgedrückten Geschwindigkeitskoëffizienten.

Tabelle 1.

Wässerige *COS*-Lösung.

$n = 0{\cdot}01964$ Temperatur 24·94° $n = 0{\cdot}02026$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$
	0	0			0	0	
	103	9·98	531·8		104	10·22	524·4
	192	17·51	527·1		192	17·99	526·8
84·23	359	29·73	526·7	86·59	359	30·55	526·4
	504	38·54	527·1		504	39·67	528·0
	639	45·49	527·9		641	46·85	527·7
		Mittel	528·1			Mittel	526·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 527.$

Wie man sieht, verläuft die Reaktion in dem von der Theorie gewünschten Sinne. Die Versuche beweisen ferner, dass die Zersetzungsprodukte H_2S und CO_2 die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich modifizieren[1]). Die bemerkbaren Schwankungen können teils durch die unvermeidlichen Versuchsfehler beim Titrieren, teils durch die Temperaturschwankungen erklärt werden. Ähnlich wie bei anderen bisher untersuchten Reaktionen, ändert sich auch die Zersetzungsgeschwindigkeit des *COS* in hohem Masse mit der Temperatur, wie aus den behufs Ermittlung des Temperatureinflusses angestellten Versuchen ersichtlich sein wird.

[1]) Beide sind nach den Versuchen Ostwalds (Lehrbuch der Allgem. Chemie II, 1. S. 725. 1893) und Knox' (Wied. Ann. **54**, 44. 1895) in wässeriger Lösung in nur sehr geringem Masse dissociiert.

Die Zersetzung des Karbonylsulfids in Gegenwart von Säuren.

Klason erwähnt in der citierten Arbeit, dass das Gas über 50%iger Schwefelsäure unzersetzt aufbewahrt werden könne. Die unten mitgeteilten Versuche zeigen, dass auch andere Säuren eine ähnliche katalytische Wirkung ausüben, d. h. die Zersetzung des *COS* verlangsamen. Dieser Umstand schien um so bemerkenswerter, als die katalytische Wirkung der Säuren bei den bisher untersuchten Reaktionen im allgemeinen eine beschleunigende ist. Dies hat sich bei der am längsten bekannten Zuckerinversion, bei der Verseifung der Ester und bei zahlreichen anderen Reaktionen gezeigt.

Die benutzten Säurelösungen wurden auf folgende Weise hergestellt: Aus ungefähr 5mal-norm. Salzsäure wurde, nachdem der Titer derselben mittels $KHCO_3$ bestimmt worden[1]), genau 4mal-normale Säure dargestellt. Unmittelbar vor dem Versuch erhielt man aus dieser durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser 2mal-normale, normale und $^1/_2$-normale Säure. Die übrigen Säuren wurden mittels Kalkwasser und Phenolphtaleïn als Indikator auf den Titer der Salzsäure eingestellt. Die Essigsäure und ihre Chlorderivate waren Kahlbaumsche, die übrigen Säuren aus der Fabrik von Dr. Schorm bezogene reine Präparate.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie bei den wässerigen Lösungen, so dass ich auf das dort Gesagte verweisen kann.

Tabelle 2[2]).

$^1/_2$-normale *HBr*.

$n = 0{\cdot}01330$				$n = 0{\cdot}01743$			
A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$
	0	0			0	0	
	187	10·49	438·1		188	13·79	439·4
	241	13·21	439·6		241	17·24	439·8
61·02	1205	42·97	439·0	79·61	1205	56·06	439·0
	1428	46·53	437·3		1428	60·71	437·3
	1671	49·66	436·9		1672	64·86	437·9
		Mittel	438·2			Mittel	438·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 439.$

[1]) C. v. Than, Über die Bereitung der volumetrischen Normallösungen. Mathem. und naturw. Ber. aus Ungarn **6**, 127 (1887—88).

[2]) Sämtliche Versuche ohne besondere Temperaturangabe beziehen sich auf die Temperatur 24·94°.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 3.

	$n = 0{\cdot}01433$		Normale *HBr*.		$n = 0{\cdot}01450$		
	0	0			0	0	
	149	7·81	357·3		149	7·80	351·7
	225	11·53	360·4		225	11·58	356·8
67·69	1283	44·32	360·0	68·62	1284	44·95	360·0
	1445	47·18	358·9		1446	47·87	359·2
	1679	50·76	358·5		1679	51·44	358·2
		Mittel	359·0			Mittel	357·2

$10^6 \frac{1}{M} K = 358.$

Tabelle 4.

	$n = 0{\cdot}02087$		2mal-norm. *HBr*.		$n = 0{\cdot}001536$		
	0	0			0	0	
	166	8·15	224·9		167	5·91	220·9
	311	14·90	228·0		310	10·83	226·5
98·92	1268	48·23	229·0	72·56	1270	35·32	228·1
	1490	53·97	229·9		1491	39·64	230·2
	1763	59·91	229·2		1762	43·93	229·2
		Mittel	228·2			Mittel	227·0

$10^6 \frac{1}{M} K = 228.$

Tabelle 5.

	$n = 0{\cdot}01262$		$\frac{1}{2}$-normale *HCl*.		$n = 0{\cdot}00403$		
	0	0			0	0	
	177	9·72	444·3		177	3·14	452·9
	290	15·26	450·9		293	4·83	444·8
58·69	406	20·26	452·9	18·63	409	6·45	451·3
	1240	42·47	450·4		1240	13·39	444·3
	1740	48·89	446·7		1739	15·34	433·0
		Mittel	449·0			Mittel	445·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 447.$

Tabelle 6.

	$n = 0{\cdot}01746$		Normale *HCl*.		$n = 0{\cdot}01811$		
	0	0			0	0	
	169	11·45	381·5		170	11·96	383·5
	416	25·57	384·5		419	26·74	387·1
82·99	1304	56·94	385·9	85·80	1306	58·98	386·7
	1557	62·08	383·9		1558	64·21	384·6
	1838	66·42	380·7		1842	69·03	384·9
		Mittel	383·3			Mittel	385·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 384.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 7.

$n = 0{\cdot}01520$ 2 mal-normale *HCl*. $n = 0{\cdot}00752$

	0	0			0	0	
	259	10·43	262·1		258	5·18	265·2
72·09	524	19·61	263·1	35·54	525	9·66	262·4
	1345	40·04	261·7		1344	19·75	262·2
	1998	50·39	261·0		1999	24·84	260·8
	2861	59·01	259·1		2859	28·96	256·2
		Mittel	261·4			Mittel	261·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 261.$

Tabelle 8.

$n = 0{\cdot}00915$ 4 mal-normale *HCl*. $n = 0{\cdot}01308$

	0	0			0	0	
	273	2·14	100·2		273	3·18	104·1
35·05	515	4·06	103·8	50·22	516	5·73	102·0
	1448	10·08	101·7		1447	14·55	102·7
	2821	17·00	102·2		2820	24·53	103·2
		Mittel	102·0			Mittel	103·0

$10^6 \frac{1}{M} K = 103.$

Tabelle 9.

$n = 0{\cdot}01267$ $^1/_2$-normale H_2SO_4. $n = 0{\cdot}01571$

	0	0			0	0	
	143	8·86	495·6		143	10·94	496·3
58·84	298	17·06	499·0	72·57	298	21·16	502·4
	440	23·47	502·4		441	29·03	503·1
	1200	44·08	500·5		1199	54·40	501·6
	1452	47·65	496·4		1452	58·83	497·8
		Mittel	498·8			Mittel	500·2

$10^6 \frac{1}{M} K' = 500.$

Tabelle 10.

$n = 0{\cdot}01362$ Normale H_2SO_4. $n = 0{\cdot}00914$

	0	0			0	0	
	144	8·07	465·5		144	5·46	468·2
56·42	255	13·54	467·4	37·97	256	9·22	471·9
	436	21·21	469·6		437	14·38	473·0
	1169	40·55	471·2		1168	27·17	467·5
	1297	42·47	467·9		1297	28·60	468·5
		Mittel	468·3			Mittel	469·8

$10^6 \frac{1}{M} K = 469.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 11.

$n = 0{\cdot}00959$ 2 mal-normale H_2SO_4. $n = 0{\cdot}01698$

	0	0			0	0	
	140	4·70	393·5		139	8·40	399·7
	255	8·18	395·7		253	14·59	401·5
39·46	1007	23·83	399·4	69·96	1005	42·26	400·4
	1232	26·64	396·3		1230	47·30	398·0
	1637	30·31	(387·8)[1]		1637	54·35	397·9
		Mittel	396·2			Mittel	399·5

$10^6 \frac{1}{M} K = 398.$

Tabelle 12.

$n = 0{\cdot}01244$ 4 mal-normale H_2SO_4. $n = 0{\cdot}01448$

	0	0			0	0	
	201	6·12	263·5		202	7·14	263·3
	998	24·26	264·2		997	28·21	264·7
53·31	1415	30·90	266·0	61·95	1415	35·81	264·8
	1662	33·87	263·6		1663	39·39	263·8
	2533	41·84	263·4		2533	48·53	262·3
		Mittel	264·1			Mittel	263·8

$10^6 \frac{1}{M} K = 264.$

Tabelle 13.

$^1/_2$-normale CH_3COOH[2]).

$n = 0{\cdot}03158$

	0	0			
	190	30·36	525·9		
	307	45·84	525·6		
147·72	416	58·40	525·2		
	515	68·77	528·3		
	1356	119·43	529·4		
			Mittel	526·9	

$16^6 \frac{1}{M} K = 527.$

Tabelle 14.

$n = 0{\cdot}02315$ Normale CH_3COOH. $n = 0{\cdot}02621$

	0	0			0	0	
	83	9·98	505·8		224	28·42	508·0
	221	24·63	506·9		307	37·18	507·7
108·32	319	33·70	507·4	123·29	393	45·44	508·1
	438	43·34	506·7		509	55·51	510·5
	536	50·47	508·2		1214	93·57	508·9
		Mittel	507·0			Mittel	508·6

$10^6 \frac{1}{M} K = 508.$

[1]) Dieser eingeklammerte Wert, welcher — vielleicht infolge eines beim Titrieren gemachten Fehlers — von den übrigen stark abweicht, wurde bei der Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt.

[2]) Durch einen während des Versuchs am Apparat entstandenen Defekt wurde der Parallelversuch unbrauchbar.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 15.

$n = 0{\cdot}00872$ 2mal-norm. CH_3COOH. $n = 0{\cdot}02137$

	0	0			0	0	
	161	6·19	473·1		161	15·17	472·0
	245	8·89	465·7		245	22·07	471·5
38·48	345	12·04	472·4	94·50	350	29·93	472·7
	456	15·11	474·9		457	37·12	474·1
	1162	27·56	470·8		1162	67·69	470·9
		Mittel	471·4			Mittel	472·2

$10^6 \frac{1}{M} K = 472.$

Tabelle 16.

$n = 0{\cdot}01671$ $^1/_2$-norm. $CH_2ClCOOH$. $n = 0{\cdot}02665$

	0	0			0	0	
	122	10·56	522·2		121	17·14	536·8
	185	15·52	525·7		183	24·97	536·7
77·36	383	28·78	527·6	123·37	381	46·10	533·3
	493	34·86	527·6		492	55·97	533·6
	599	40·01	527·9		599	64·21	532·9
		Mittel	526·2			Mittel	534·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 531.$

Tabelle 17.

$n = 0{\cdot}02365$ Normale $CH_2ClCOOH$. $n = 0{\cdot}01768$

	0	0			0	0	
	103	11·91	525·8		104	9·01	527·6
	201	22·16	531·7		201	16·54	531·0
101·58	349	35·13	528·1	75·91	349	26·20	526·8
	456	43·34	529·8		457	32·31	226·9
	614	53·57	530·1		605	39·48	527·0
		Mittel	529·1			Mittel	527·9

$10^6 \frac{1}{M} K = 529.$

Tabelle 18.

$n = 0{\cdot}02666$ 2mal-normale $CH_2ClCOOH$. $n = 0{\cdot}01550$

	0	0			0	0	
	127	16·65	493·3		127	9·76	495·3
	234	29·17	498·0		233	16·95	497·6
123·94	420	47·54	500·3	72·39	420	27·64	497·3
	531	56·70	500·3		532	32·89	494.5
	680	67·45	501·8		670	38·58	493·5
		Mittel	498·7			Mittel	495·6

$10^6 \frac{1}{M} K = 497.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 19.

$n = 0{\cdot}02085$ $^1/_2$-norm. $CHCl_2COOH$. $n = 0{\cdot}02542$

	0	0			0	0	
	117	11·99	508·6		116	14·54	513·3
93·64	262	24·92	512·9	113·49	262	30·26	514·0
	342	31·06	511·8		340	37·66	515·1
	427	37·02	511·7		426	44·95	514·1
	547	44·36	509·7		548	54·21	514·7
		Mittel	510·9			Mittel	514·2

$10^6 \frac{1}{M} K = 513.$

Tabelle 20.

$n = 0{\cdot}01753$ Normale $CHCl_2COOH$. $n = 0{\cdot}02417$

	0	0			0	0	
	134	11·12	486·9		132	14·92	484·0
79·72	299	22·72	487·3	109·06	298	30·90	485·5
	380	27·77	489·4		378	37·78	488·6
	473	32·94	489·4		472	44·96	489·0
	562	37·46	490·4		563	51·39	491·5
		Mittel	488·7			Mittel	487·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 488.$

Tabelle 21.

Normale CCl_3COOH[1]).

$n = 0{\cdot}02608$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$
	0	0	
	83	9·17	404·7
123·21	221	22·94	404·9
	320	31·78	404·9
	437	41·34	406·2
	535	48·54	406·5
		Mittel	405·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 405.$

Die Mittelwerte der parallelen Versuchsreihen stimmen im allgemeinen gut; der Sinn der Abweichungen scheint darauf hinzuweisen,

[1]) Die mit der CCl_3COOH angestellten Versuche bezogen sich infolge eines zu spät bemerkten Fehlers des Thermometers auf eine andere Temperatur; wegen Mangels an Substanz konnte ich nur einen Versuch wiederholen.

dass dieselben nicht allein durch die Versuchsfehler bedingt sind, sondern dass die Geschwindigkeitskoëffizienten in geringem Masse von der Konzentration des *COS* abhängen, und zwar mit derselben wachsen.

Man sieht ferner, dass die Säuren — eine Ausnahme bildet nur die $CH_2ClCOOH$, welche in $^1/_2$-norm. und norm. Lösung die Reaktion ein wenig beschleunigt — die hydrolytische Zersetzung des *COS* verzögern. Bei derselben Säure wächst die Verzögerung mit der Konzentration.

Der Vergleich verschiedener Säuren ergiebt einen unverkennbaren Zusammenhang zwischen der Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten und dem Dissociationsgrad der Säure.

Die folgende Tabelle enthält unter dem Namen der betreffenden Säure den Dissociationsgrad der normalen Lösung (aus Kohlrauschs und Ostwalds Messungen[1]) berechnet) und den bezüglichen Geschwindigkeitskoëffizienten. Für die Bromwasserstoffsäure weichen die von verschiedenen Autoren gefundenen Leitfähigkeiten voneinander ab; konzentrierte Lösungen sind nur von Kohlrausch untersucht worden, doch erstrecken sich seine Messungen nicht auf Lösungen mit einem geringeren Gehalt als 5%. Nach den Messungen[2]) Arrhenius' beträgt der Dissociationsgrad $^1/_2$-normaler *HBr*-Lösung bei 25° 0·854 und der $^1/_2$-normaler *HCl* 0·853; man wird daher kaum einen grossen Fehler begehen, wenn man den Dissociationsgrad beider Säuren als gleich annimmt.

Norm. *HBr*	Norm. *HCl*	Normale CCl_3COOH	Norm. H_2SO_4	Normale $CHCl_2COOH$	Normale $CH_2ClCOOH$	Normale CH_3COOH	Wasser
0·796	0·796	0·651	0·480	0·202	0·0386	0·00423	0·00000011
358	384	405	469	488	529	508	527

Wie aus den mitgeteilten Zahlen erhellt, hängt die Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten in erster Linie von der Konzentration der *H*-Ionen ab. Es ist jedoch augenscheinlich, dass auch die Zusammensetzung des Säurerestes nicht ohne Einfluss ist. Hierauf weist nicht nur die Verschiedenheit der Geschwindigkeitskoëffizienten in der *HBr*- und *HCl*-Lösung, sowie die bei der $CH_2ClCOOH$ auftretende Anomalie unzweideutig hin, sondern auch die weiter unten mitgeteilten Versuche mit Salzlösungen zwingen zu derselben Annahme.

[1]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 233 (1876); Wied. Ann. (N. F.) **6**, 145 (1879) und **26**, 161 (1885). — W. Ostwald, Diese Zeitschr. **3**, 170 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 99 (1889).

Wie bei verschiedenen Säuren die Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten mit der Zahl der *H*-Ionen wächst, ebenso zeigt sich dies auch bei verschieden konzentrierten Lösungen derselben Säure. Zur besseren Übersicht diene folgende Tabelle. Die Angaben derselben sind ohne weitere Erklärung verständlich. Der Dissociationsgrad der *HBr* ist, wie früher bemerkt, gleich dem der *HCl* gesetzt. Die Di- und Trichloressigsäure sind, da mit der Lösung derselben nur 2, bezw. 1 Versuch gemacht worden war, in die Zusammenstellung nicht aufgenommen.

Name der Säure	Konzentration	Dissociationsgrad	Anzahl der *H*-Ionen im Liter	Anzahl der *H*-Ionen, bezogen auf die Menge ders. in $^1/_2$-normaler Lösung	Geschwindigkeitskoëffizient	Abnahme d. Geschwindigkeitskoëffizient., bezogen auf den der $^1/_2$-normalen Lösung
HBr	$^1/_2$-normal	0·862	0·431	1	439	—
	normal	0·796	0·796	1·85	358	81
	2 normal	0·680	1·360	3·15	228	211 (233)
HCl	$^1/_2$-normal	0·862	0·431	1	447	—
	normal	0·796	0·796	1·85	384	63
	2 normal	0·680	1·360	3·15	261	186 (182)
	4 normal	0·485	1·940	4·50	103	344 (372)
H_2SO_4	$^1/_2$-normal	0·501	0·251	1	500	—
	normal	0·480	0·480	1·91	469	31
	2 normal	0·448	0·896	3·57	398	102 (106)[1]
	4 normal	0·380	1·520	6·05	264	236 (305)[1]
$CH_2ClCOOH$	$^1/_2$-normal	0·0542	0·0271	1	531	—
	normal	0·0386	0·0386	1·43	529	2 (17)
	2 normal	0·0275	0·0549	2·03	497	34
CH_3COOH	$^1/_2$-normal	0·00598	0·00299	1	527	—
	normal	0·00423	0·00423	1·41	508	19 (27)
	2 normal	0·00300	0·00600	2·01	472	55

Man bemerkt, dass die Geschwindigkeitskoëffizienten nicht proportional der Anzahl der *H*-Ionen, sondern langsamer abnehmen. Die neben die gefundenen relativen Abnahmen der Geschwindigkeitskoëffi-

[1]) Bei der Berechnung des Dissociationsgrades der H_2SO_4 wurde vorausgesetzt, dass dieselbe in die Ionen $2H$ und SO_4 zerfällt; nimmt man auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch an, dass dieselbe in Lösungen solcher Konzentration, wie die hier verwendeten, nach dem Schema

$$H_2SO_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HSO_4}$$

dissociiert, so erhält man mit dem allerdings ziemlich unsicher extrapolierten Werte $\mu_\infty = 10^7.230$ (bei 25°) statt der eingeklammerten Zahlen 106 und 305 beziehungsweise die Zahlen 106 und 313, wodurch, wie man sieht, nur in der 4mal norm. Lösung die Abweichung etwas grösser wird.

zienten in Klammer gesetzten Werte sind unter der Annahme berechnet, dass die Abnahme dem Quadrat der Anzahl der *H*-Ionen proportional ist. Bei den einzelnen Säuren wurde die relative Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten der normalen, bei der Essigsäure und Monochloressigsäure die der doppelt normalen Lösung zum Ausgang der Rechnung genommen, weil bei den beiden letzteren die auf die $^1/_2$-normale Lösung bezogene Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten der normalen Lösung infolge der Kleinheit derselben durch die Versuchsfehler in zu hohem Masse entstellt würde. Die so berechneten Werte weichen von den gefundenen bei der Essigsäure, sowie bei den doppelt-normalen Lösungen der *HCl* und H_2SO_4 nicht zu sehr ab. In den 4mal-normalen Lösungen, sowie bei der Bromwasserstoffsäure und Monochloressigsäure sind die Abweichungen so gross, dass die angenommene Beziehung nur mehr als grobe Annäherung gilt.

Bei den bisher untersuchten Reaktionen, wo *H*-Ionen katalytisch wirken, ist dieser Einfluss ausnahmslos ein beschleunigender. Nur eine Reaktion scheint bisher näher untersucht zu sein, deren Geschwindigkeit wahrscheinlich ebenfalls durch Säuren verzögert wird, und welche auch in anderer Beziehung Ähnlichkeit mit der hydrolytischen Zersetzung des *COS* besitzt. Es ist dies die photochemische Zersetzung des Chlorwassers, welche Reaktion schon von Wittwer[1]) zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes verwendet worden ist, und mit welcher sich in neuester Zeit E. Klimenko[2]) beschäftigte, um den Einfluss der während der Reaktion entstehenden Salzsäure und verschiedener Metallchloride auf die Zersetzungsgeschwindigkeit zu untersuchen. Die Reaktion findet bekanntlich nicht nach dem einfachen Schema

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$

statt, sondern verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO^3)$$

und

$$3HClO = 2HCl + HClO_3.$$

Klimenko setzte reines Chlorwasser, sowie solches, welches *HCl*, resp. Metallchloride enthielt, gleichzeitig der Wirkung des Lichtes aus, und bestimmte, als das reine Chlorwasser vollkommen zersetzt war, in den übrigen Lösungen das unverändert gebliebene Chlor. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass sowohl die Salzsäure, als auch die Metall-

[1]) Pogg. Ann. **94**, 597 (1855).

[2]) Über den Einfluss der Salzsäure und der Chlorsalze auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers: Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2558 (1895).

[3]) Vergl. auch A. A. Jakowkin, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 518 (1897).

chloride verzögernd auf die Zersetzungsgeschwindigkeit wirken, und zwar am meisten die Salzsäure, die Metallchloride hingegen in der Reihenfolge, wie ihre Atomgewichte zunehmen. Die gefundenen Zahlen sind periodische Funktionen der Atomgewichte und bilden eine ähnliche Reihe, wie die Atomgewichte der betreffenden Metalle im periodischen System.

Klimenko erklärt die Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von *HCl* dadurch, dass die entstandene *HClO* mit der *HCl* Wasser und Chlor bildet, wodurch Chlor regeneriert wird. Weniger befriedigend ist die Erklärung der Abnahme in Gegenwart von Metallchloriden. Nach Klimenko findet die Zersetzung in diesem Falle nach den obigen zwei Gleichungen statt, doch setzt die entstandene $HClO_3$ aus den Chloriden *HCl* in Freiheit, welche dann aus dem erwähnten Grunde die Zersetzungsgeschwindigkeit verzögert. Je nach dem Atomgewicht, resp. dem darin zum Ausdruck kommenden chemischen Charakter des Metalls variiert die Menge der frei gemachten *HCl*, wodurch der Zusammenhang der Zersetzungsgeschwindigkeit mit dem Atomgewicht verständlich würde. Wie wir sehen werden, gelten ähnliche Gesetzmässigkeiten auch bei der hydrolytischen Zersetzung des *COS* in Gegenwart von Metallchloriden, wo eine solche Erklärung gewiss unstatthaft ist. Die Gesetzmässigkeit scheint auf viel allgemeineren Ursachen zu beruhen, und auf Grund der Analogie zwischen beiden Reaktionen ist es sehr wahrscheinlich, dass die photochemische Zersetzung des Chlorwassers nicht nur durch Salzsäure, sondern durch die Säuren im allgemeinen verlangsamt wird, dass wir es auch hier mit einer katalytischen Wirkung der *H*-, bezw. Metall-Ionen zu thun haben.

Die Zersetzung des Karbonylsulfids in Gegenwart von Salzen.

Die Resultate, welche sich in Bezug auf die Zersetzungsgeschwindigkeit in Säurelösungen ergeben hatten, liessen es wünschenswert erscheinen, auch den Einfluss der Salze in ähnlicher Weise zu studieren. Zu diesem Zwecke stellte ich mit verschiedenen Salzlösungen Versuche an, deren Resultate in den folgenden Tabellen enthalten sind. Die Einzelheiten des Verfahrens sind dieselben wie die früher beschriebenen; bezüglich der Darstellung der Lösungen will ich noch folgendes bemerken. Die benutzten, als chemisch rein bezogenen Präparate wurden auf ihre Reinheit geprüft und, wo dies nötig war, durch Umkrystallisieren gereinigt. Das *NaCl* war durch Präzipitieren einer gesättigten Lösung mit konzentrierter *HCl*, das *KCl* durch Sättigen von reinem $KHCO_3$ mit *HCl*, das $CaCl_2$ aus reinem $CaCO_3$ und *HCl* dargestellt

worden. Die Normallösungen wurden in den meisten Fällen durch direktes Wägen des betreffenden Salzes hergestellt, nur aus $SrCl_2$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ wurden ca. fünfmal normale, vollkommen neutrale Lösungen bereitet, der Chlorgehalt durch Titrieren mit $^1/_{10}$-norm. $AgNO_3$ bestimmt und die Lösung unmittelbar vor dem Versuch mit ausgekochtem Wasser bis zu normal verdünnt. Der in der norm. H_4NCl-Lösung gefundene Geschwindigkeitskoëffizient ist weniger verlässlich als die übrigen. Bei der Bestimmung des gesamten *COS*, zu welchem Zwecke die *COS*-haltige H_4NCl-Lösung in alkalisch gemachte $ZnSO_4$-Lösung gegeben wird, zeigte sich nämlich, dass der zu Beginn und am Schluss des Versuchs gefundene Wert beträchtlich abweicht. So ergab die eine Lösung zu Beginn 87·16, am Schluss 87·74 cm^3 in $^1/_{50}$-norm. Jodlösung ausgedrücktes *COS*, während bei der zweiten Lösung die entsprechenden Werte 97·60, bezw. 98·71 waren. Diese Abweichungen scheinen darauf hinzuweisen, dass in Gegenwart von H_3N die Zersetzung des *COS* nicht glatt verläuft, sondern ein wenn auch sehr geringer Teil sich in eine andere Verbindung, vielleicht Thioharnstoff, verwandelt. Direkt angestellte Versuche mit wässerigen *COS*-Lösungen ergaben bei der Titration mit reiner alkalischer $ZnSO_4$-Lösung 122·95, bezw. 44·22, während nach Zusatz von H_4NCl zur alkalischen $ZnSO_4$-Lösung die entsprechenden Werte 120·97, bezw. 43·67 betrugen, also im ersten Falle um 1·98, im zweiten um 0·55 weniger als die thatsächlich vorhandene Menge. Wenn auch diese Kontrollversuche nicht unter den eigentlichen Versuchen vollkommen vergleichbaren Bedingungen angestellt waren, da bei den letzteren das H_3N im Moment des Freiwerdens auf das *COS* wirkte, so zeigen sie doch, dass die zur Berechnung des Geschwindigkeitskoëffizienten angenommene *COS*-Menge kleiner als die thatsächlich vorhandene ist. Da die Korrektion nicht genau berechnet werden kann, zog ich es vor, als Gesamtmenge des *COS* den grösseren der gefundenen Werte zu benutzen, und ist daher der gefundene Geschwindigkeitskoëffizient wahrscheinlich etwas zu gross.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$
Tabelle 22.	$n = 0{\cdot}01287$		Normale $LiCl$-Lösung.		$n = 0{\cdot}01645$		
57·01	0	0		73·08	0	0	
	95	5·14	431·9		94	6·56	434·5
	173	9·01	431·9		171	11·46	433·2
	319	15·39	428·4		318	19·86	433·1
	438	20·08	430·5		436	25·77	433·1
	598	25·43	429·0		597	32·69	431·4
		Mittel	430·3			Mittel	433·1

$10^6 \frac{1}{M} K = 432.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 23.

$n = 0{\cdot}00979$ — Normale $NaCl$-Lösung. — $n = 0{\cdot}01157$

	0	0			0	0	
	97	4·74	530·8		97	5·77	530·4
42·40	187	8·59	525·8	51·65	186	10·55	533·4
	316	13·47	525·4		315	16·52	531·4
	462	18·17	526·0		462	22·28	530·7
	604	21·94	524·0		605	26·88	527·5
		Mittel	526·4			Mittel	530·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 529.$

Tabelle 24.

$n = 0{\cdot}00721$ — 2 mal-normale $NaCl$-Lösung. — $n = 0{\cdot}01434$

	0	0			0	0	
	153	5·37	504·5		162	11·27	505·2
32·98	307	10·09	516·6	65·62	309	19·98	510·3
	437	13·32	514·1		436	26·40	512·7
	1280	25·49	502·9		1279	50·82	505·7
	1560	27·38	493·6		1561	54·84	502·5
		Mittel	506·3			Mittel	507·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 507.$

Tabelle 25.

$n = 0{\cdot}00918$ — 4 mal-normale $NaCl$-Lösung. — $n = 0{\cdot}00755$

	0	0			0	0	
	152	6·06	446·2		152	4·93	443·4
41·91	254	9·61	445·3	34·30	254	7·72	436·0
	334	12·08	442·1		323	9·57	439·8
	511	17·07	444·6		512	13·87	439·5
	1318	31·02	444·1		1318	25·22	437·9
		Mittel	444·5			Mittel	439·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 442.$

Tabelle 26.

$n = 0{\cdot}00895$ — Normale KCl-Lösung. — $n = 0{\cdot}01005$

	0	0			0	0	
	191	9·22	608·6		190	10·51	617·6
39·26	273	12·48	608·6	44·39	272	14·14	612·4
	434	17·82	605·4		433	20·24	610·5
	536	20·67	605·7		535	23·42	608·8
	671	23·85	605·3		671	27·02	607·3
		Mittel	606·7			Mittel	611·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 609.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 27.

$n = 0{\cdot}01770$ Normale $NaBr$-Lösung. $n = 0{\cdot}02090$

	0	0			0	0	
	164	14·12	497·4		163	16·70	504·0
82·46	252	21·82	529·7	96·90	250	24·43	504·7
	415	31·43	502·2		415	36·96	502·7
	1192	61·91	506·2		1191	72·39	501·2
	1386	64·79	482·7		1385	77·52	504·7
		Mittel	503·6			Mittel	503·5

$10^6 \frac{1}{M} K = 504.$

Tabelle 28.

$n = 0{\cdot}01576$ Normale NaJ-Lösung. $n = 0{\cdot}00705$

	0	0			0	0	
	122	9·12	473·4		121	4·11	483·8
73·24	224	15·91	474·9	32·59	224	7·30	491·7
	370	24·53	478·7		371	11·02	483·1
	483	30·06	475·1		483	13·35	473·9
	1367	57·44	487·3		1367	25·46	482·8
		Mittel	477·9			Mittel	483·1

$10^6 \frac{1}{M} K = 481.$

Tabelle 29.

$n = 0{\cdot}01851$ Normale $NaNO_3$-Lösung. $n = 0{\cdot}02238$

	0	0			0	0	
	113	11·29	530·8		124	14·66	539·5
87·52	256	23·77	537·6	102·69	304	32·21	537·7
	353	31·14	541·0		468	45·28	539·6
	486	39·67	539·6		584	53·18	542·5
	1346	71·15	540·9		1393	85·09	549·9
		Mittel	538·0			Mittel	541·8

$10^6 \frac{1}{M} K' = 540.$

Tabelle 30.

$n = 0{\cdot}01403$ Normale KBr-Lösung. $n = 0{\cdot}01921$

	0	0			0	0	
	126	9·83	578·5		126	13·48	584·4
63·62	223	16·45	582·6	86·43	223	22·42	584·8
	468	29·70	583·6		468	40·42	585·1
	589	34·68	580·8		591	47·42	584·6
	708	38·98	581·9		709	53·34	588·1
		Mittel	581·5			Mittel	585·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 583.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 31.

$n = 0{\cdot}01794$ Normale KJ-Lösung. $n = 0{\cdot}02070$

	0	0			0	0	
	129	12·65	561·3		128	14·32	559·5
82·38	215	19·88	557·9	94·19	213	22·64	560·5
	394	33·01	564·4		396	37·67	560·1
	499	39·06	559·4		497	44·59	560·4
	702	48·74	554·1		706	56·38	561·5
		Mittel	559·4			Mittel	560·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 560.$

Tabelle 32.

$n = 0{\cdot}01759$ Normale KNO_3-Lösung. $n = 0{\cdot}01942$

	0	0			0	0	
	121	12·65	621·7		123	14·43	631·0
79·54	330	30·17	627·6	88·17	303	31·34	629·5
	449	38·02	628·8		466	43·26	628·7
	579	45·27	631·6		584	50·43	631·0
	1339	68·15	630·4		1392	76·71	636·8
		Mittel	628·0			Mittel	631·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 630.$

Tabelle 33.

$n = 0{\cdot}01755$ Normale H_4NCl-Lösung. $n = 0{\cdot}01974$

	0	0			0	0	
	126	12·42	576·0		126	13·92	577·3
80·71	194	18·29	575·3	90·26	194	20·39	573·2
	351	30·12	578·0		351	33·57	575·5
	449	36·45	581·1		448	40·50	577·3
	628	46·36	590·8		628	51·53	585·1
		Mittel	580·2			Mittel	577·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 579.$

Tabelle 34.

$n = 0{\cdot}01528$ Normale $CaCl_2$-Lösung. $n = 0{\cdot}01772$

	0	0			0	0	
	120	8·53	475·6		120	9·94	481·1
69·27	186	12·82	477·9	79·86	185	14·85	483·0
	335	21·40	479·1		335	24·86	483·5
	446	26·95	479·8		446	31·24	483·2
	655	35·69	480·1		657	41·58	486·1
		Mittel	478·5			Mittel	483·4

$10^6 \frac{1}{M} K = 481.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 35.

	$n = 0{\cdot}01841$ Normale $SrCl_2$-Lösung.				$n = 0{\cdot}01508$		
	0	0			0	0	
	110	9·78	493·6		110	7·96	491·1
	170	14·74	498·0		170	12·12	501·0
83·22	318	25·29	494·7	68·06	316	20·72	498·9
	443	33·10	497·1		442	27·08	498·5
	651	43·83	499·0		652	35·85	498·3
		Mittel	496·5			Mittel	497·6

$10^6 \frac{1}{M} K = 497.$

Tabelle 36.

	$n = 0{\cdot}01528$ Normale $BaCl_2$-Lösung.				$n = 0{\cdot}01698$		
	0	0			0	0	
	103	7·95	508·5		103	8·83	512·0
	183	13·56	511·2		183	15·08	515·6
69·97	353	23·82	512·0	77·22	352	26·42	516·7
	452	28·98	513·8		452	32·16	517·6
	623	36·51	514·3		623	40·39	516·1
		Mittel	512·0			Mittel	515·6

$10^6 \frac{1}{M} K = 514.$

Tabelle 37.

	$n = 0{\cdot}01517$ Norm. $MgCl_2$-Lösung.				$n = 0{\cdot}01803$		
	0	0			0	0	
	119	8·07	458·4		120	9·58	456·2
	224	14·42	459·3		224	17·10	460·4
68·37	397	23·55	462·0	80·90	398	27·81	459·6
	510	28·62	461·8		510	33·75	459·7
	699	35·99	464·4		702	42·46	460·4
		Mittel	461·2			Mittel	459·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 460.$

Um die vorhandenen Gesetzmässigkeiten besser überblicken zu können, habe ich die für norm. Säure- und Salzlösungen gefundenen Geschwindigkeitskoëffizienten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Cl	Br	J	NO_3	$C_2Cl_3O_2$	$\frac{1}{2} SO_4$	$C_2HCl_2O_2$	$C_2H_3O_2$	$C_2H_2ClO_2$
H	384	358			405	469	488	508	529
Li	432								
Na	529	504	481	540					
K	609	583	560	630					
H_4N	579								
$\frac{1}{2} Ca$	481								
$\frac{1}{2} Sr$	497								
$\frac{1}{2} Ba$	514								
$\frac{1}{2} Mg$	460								

Aus der Betrachtung dieser Zahlen ergiebt sich, dass der Geschwindigkeitskoëffizient mit der chemischen Natur der Salze in hohem Masse veränderlich ist. Vergleichen wir jedoch Verbindungen mit gemeinsamem Anion, so zeigt sich sofort ein offenbarer Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskoëffizienten und dem Atomgewicht des Kations, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht, in welcher die Zahlen der ersten Reihe die Atomgewichte der Kationen, bezw. deren Differenz, die der zweiten die Geschwindigkeitskoëffizienten und deren Differenz vorstellen.

KCl		*NaCl*		*LiCl*		*HCl*
39	(16)	23	(16)	7	(6)	1
609	(80)	529	(97)	432	(48)	384

$BaCl_2$		$SrCl_2$		$CaCl_2$
137	(49·5)	87·5	(47·5)	40
514	(17)	497	(16)	481

Wie man sieht, vermindert sich der Geschwindigkeitskoëffizient mit dem Atomgewicht des Kations. Die Differenz der Atomgewichte ist annähernd proportional der Differenz der Geschwindigkeitskoëffizienten, d. h. der Geschwindigkeitskoëffizient ist annähernd eine lineare Funktion des Atomgewichtes des Kations. Dieser Parallelismus gilt jedoch nur innerhalb einer natürlichen Gruppe, so dass wir den Geschwindigkeitskoëffizienten als eine periodische Funktion des Atomgewichtes betrachten müssen. Ein ähnlicher Parallelismus ergiebt sich bei der Betrachtung von Verbindungen mit gemeinsamem Kation, z. B.:

KCl		*KBr*		*KJ*
35·5	(44·5)	80	(47)	127
609	(26)	583	(23)	560

NaCl		*NaBr*		*NaJ*
35·5	(44·5)	80	(47)	127
529	(25)	504	(23)	481

Auch hier zeigt sich diese Gesetzmässigkeit nur bei Anionen derselben natürlichen Gruppe, denn der Geschwindigkeitskoëffizient in norm. KNO_3-Lösung (630) fällt nicht zwischen jenen der *KCl*- und *KBr*-Lösung, wie dies das Gewicht des Säurerestes NO_3 (62) fordern würde. Überhaupt scheint es, als ob dieser Zusammenhang nur für einfache Anionen und Kationen (auch H_4N bildet eine Ausnahme) gelte.

Wir sehen ferner, dass der Geschwindigkeitskoëffizient innerhalb einer natürlichen Gruppe mit dem Atomgewicht des Kations wächst, mit dem des Anions hingegen abnimmt.

In der Lösung von Salzen mit gemeinsamem Anion hängt die Differenz der Geschwindigkeitskoëffizienten nur von der Natur des Kations ab, z. B.:

NaCl		*HCl*		*NaBr*		*HBr*
529	(145)	384		504	(146)	358

KCl		*NaCl*		*KBr*		*NaBr*		*KJ*		*NaJ*
609	(80)	529		583	(79)	504		560	(79)	481

KNO$_3$		*NaNO*$_3$
630	(90)	540

Auch diese Gesetzmässigkeit gilt nur für einfache Anionen, wie die grössere Abweichung beim KNO_3 und $NaNO_3$ beweist.

Dasselbe gilt für Verbindungen eines gemeinsamen Kations mit verschiedenen Anionen:

HCl		*HBr*		*KCl*		*KBr*		*NaCl*		*NaBr*
384	(26)	358		609	(26)	583		529	(25)	504

KBr		*KJ*		*NaBr*		*NaJ*
583	(23)	560		504	(23)	481

Aus dem Gesagten folgt, dass sich der Geschwindigkeitskoëffizient innerhalb einer natürlichen Gruppe von elementaren Bestandteilen rein additiv aus für die einzelnen Komponenten charakteristischen Gliedern zusammensetzt, so dass derselbe für die norm. Lösung eines beliebigen Haloïdsalzes berechnet werden kann, wenn er für die Lösung einer einzigen Haloïdverbindung, z. B. der norm. Salzsäure, bekannt ist.

Die mit verschieden konzentrierten *NaCl*-Lösungen gemachten Versuche zeigen, dass der Geschwindigkeitskoëffizient, wie bei den Säuren, mit zunehmender Konzentration abnimmt. Auch hier ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer, als die Ionenzahl; die Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten ist dem Quadrat der Konzentration der *Na*-Ionen nicht proportional, sondern ändert sich schneller. Die hierauf bezüglichen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Konzentration	Dissociationsgrad	Anzahl der g *Na*-Ionen im Liter	Anzahl der *Na*-Ionen, bezogen auf die der norm. Lösung als Einheit	Geschwindigkeitskoëffizient	Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten, bezogen auf den Geschwindigkeitskoëffizienten der norm. Lösung
n.	0·668	0·668	1	529	—
2-n.	0·583	1·166	1·75	507	22
4-n.	0·440	1·760	2·63	442	87 (49)

Die eingeklammerte Zahl der letzten Rubrik ist unter der Voraus-

setzung berechnet, dass sich die Abnahme des Geschwindigkeitskoëffizienten dem Quadrat der Anzahl der *Na*-Ionen proportional ändert.

Wenn wir die für Säure- und Salzlösungen gefundenen Werte der Geschwindigkeitskoëffizienten vergleichen, so muss uns in erster Linie auffallen, dass zwischen dem katalytischen Einfluss der Säuren und Salze kein wesentlicher Unterschied besteht. Die für Säurelösungen gefundenen kleineren Werte der Geschwindigkeitskoëffizienten erklären sich auf Grund der aufgestellten Gesetzmässigkeiten in ungezwungener Weise aus dem kleinen Atomgewicht des Wasserstoffs und schliessen sich den für Salzlösungen gefundenen in befriedigender Weise an. Damit entfällt die Notwendigkeit, den Säuren einen spezifisch katalytischen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zuzuschreiben, und dieser Umstand lässt zugleich einen Schluss auf den Mechanismus der Reaktion zu. Da nämlich die Säuren keinen von dem der Salze wesentlich verschiedenen katalytischen Einfluss ausüben, folgt, dass die Zersetzung des *COS* nicht durch die *H*- und *OH*-Ionen des Wassers erfolgt, in welchem Falle ein Zusatz von Säure wenigstens von einer gewissen Konzentration an beschleunigend wirken müsste. Wir können nun in analoger Weise wie beim CO_2 annehmen, dass ein Teil des *COS* in wässeriger Lösung nach der Gleichung

$$COS + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows C\begin{matrix} -SH \\ =O \\ -OH \end{matrix}$$

als Thiokohlensäure enthalten ist, und dass die eigentliche Reaktion in einer mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden intramolekularen Umlagerung nach der Gleichung

$$C\begin{matrix} -SH \\ =O \\ -OH \end{matrix} = H_2S + CO_2$$

besteht. Wir haben hiernach als wirksame Masse die der Thiokohlensäure zu betrachten, und da diese, so lange das Produkt der *H*- und *OH*-Ionen ungeändert bleibt, zufolge der ersten Dissociationsgleichung der Gesamtmenge des *COS* proportional ist, so ist es für die Berechnung des Geschwindigkeitskoëffizienten gleichgültig, ob wir mit der Gesamtmenge des *COS* oder bloss mit dem hydratisierten Anteil desselben rechnen.

Ähnliche Verhältnisse finden wir bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers. Auch hier scheint sich das Chlor zuerst nach der Dissociationsgleichung

$$Cl_2 + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + HOCl$$

oder $Cl_2 + \bar{O}H \rightleftarrows \bar{C}l + HOCl$[1])

in $HOCl$ umzusetzen und die eigentliche Reaktion in der Umwandlung dieser Verbindung nach der Gleichung

$$3\,HOCl = 2\,HCl + HClO_3$$

oder richtiger $3\,HOCl = 3\,\overset{+}{H} + 2\,\bar{C}l + \bar{C}lO_3$

zu bestehen. Setzen wir nun dem Chlorwasser, wie dies Klimenko gethan, Salzsäure oder Metallchloride zu, so muss die wirksame Masse der $HOCl$ und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit abnehmen, und zwar durch Salzsäure, wie dies die obige Dissociationsgleichung fordert, in viel höherem Grade, als durch Metallchloride. Thatsächlich beobachtete Klimenko in sämtlichen Fällen eine Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber jener des reinen Chlorwassers. Ausser dieser auf chemische Einflüsse zurückzuführenden Abnahme zeigte sich jedoch ein ganz ähnlicher Zusammenhang zwischen der Natur des Kations und der Zersetzungsgeschwindigkeit, wie wir ihn bei der Zersetzung des COS antrafen.

Der Einfluss von Neutralsalzen auf chemische Gleichgewichtszustände und auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen. So fand Ostwald[2]), dass die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Calcium- und Zinkoxalat durch Zusatz von Salzen gesteigert wird, und zwar am stärksten durch K-, schwächer durch Na- und H_4N-Salze, deren Wirkung fast gleich ist, und am schwächsten durch Mg-Salze. H. Trey[3]) zeigte, dass die Metallchloride auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure beschleunigend wirken. Der beschleunigende Einfluss erwies sich um so grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Sulfaten vermindert[4]), und zwar wuchs hier der vermindernde Einfluss mit dem Atomgewicht. Arrhenius[5]) untersuchte die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Basen und fand einen durchwegs erniedrigenden Einfluss.

[1]) Das $HOCl$ ist nach A. A. Jakowkin (l. c.) kein Elektrolyt.

[2]) Journal für prakt. Chemie (N. F.) **23**, 209 (1881).

[3]) Journal für prakt. Chemie **34**, 353 (1886).

[4]) Diese Verminderung dürfte der chemischen Einwirkung der Schwefelsäure auf die neutralen Sulfate zuzuschreiben sein; sowohl in der Reihe der Chloride, als auch in jener der Sulfate ist die Geschwindigkeit um so grösser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles des zugesetzten Salzes ist.

[5]) Diese Zeitschr. **1**, 110 (1887).

Derselbe ist am grössten beim *KJ* und sinkt in der Reihenfolge KNO_3, *KBr* und *KCl*; stärker erniedrigend wirken *Na*- und noch mehr *Ba*-Salze. Endlich zeigten Spohr[1]) und Arrhenius[2]), dass die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in Gegenwart von Säuren durch einen Zusatz von Neutralsalzen ausnahmslos beschleunigt wird. Aus der Abweichung der beschleunigenden Wirkung der Säuren von der Proportionalität berechnete Arrhenius auch die Beschleunigung für die Säure selbst und fand so für die prozentische Erhöhung der Geschwindigkeit in den verschiedenen (0·4-norm.) Lösungen folgende Werte:

HCl	32	*LiCl*	26·4	$(H_4N)Cl$	26·4	*NaCl*	25·3	*KCl*	24·4
HBr	45							*KBr*	35·5
HNO_3	30·8			$(H_4N)NO_3$	26·1	$NaNO_3$	25·0	KNO_3	24·6

Wie man sieht, besteht auch hier ein Zusammenhang zwischen der beschleunigenden Wirkung und dem Atomgewicht, obwohl die Zahlen für die Salze der *Ca*-Gruppe, vielleicht infolge vorhandener Versuchsfehler, unregelmässig sind. Die Inversionsgeschwindigkeit nimmt ab mit wachsendem Atomgewicht des Kations, und nimmt zu mit dem Atomgewicht des (einfachen) Anions. Ferner zeigen diese Zahlen, wie auch Arrhenius betonte, dass die beschleunigende Wirkung eine additive Eigenschaft der Ionen der zugesetzten Salze ist.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Versuche zusammen, so erkennen wir, dass die beschleunigende oder verzögernde Wirkung von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge in erster Linie eine (periodische) Funktion der Atomgewichte ihrer Bestandteile zu sein scheint. Die Reihenfolge der Geschwindigkeitskoëffizienten ist bei der Verseifung des Äthylacetats durch Basen, der Zersetzung des Chlorwassers und der des Karbonylsulfids in Gegenwart von Salzen, soweit sich dies aus den zur Verfügung stehenden Versuchsdaten beurteilen lässt, nahezu dieselbe; für die übrigen Reaktionen, wo die *H*-Ionen selbst beschleunigend wirken, kehrt sich diese Reihenfolge um. Bemerkenswert ist, dass auch chemische Gleichgewichtszustände, wie die Einwirkung von Säuren auf *Ca*- und *Zn*-Oxalat, durch Neutralsalze in ähnlicher Weise beeinflusst werden.

Arrhenius hat, im Anschluss an seine Versuche über den Einfluss der Neutralsalze auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch Säuren, zur Erklärung dieser katalytischen Wirkungen, sowie des

---

[1]) Journal für prakt. Chemie (N. F.) **33**, 265 (1886) und Diese Zeitschrift **2**, 194 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 226 (1889).

grossen Temperatureinflusses, angenommen, dass, entweder durch Umlagerung der Atome, oder durch Eintritt von Wasser, ein sehr geringer Teil des Zuckers sich in sogenannten „aktiven" Zucker verwandelt, dessen Menge allein für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend ist. Die Menge dieses aktiven Zuckers (M_a) muss, da die Wassermenge konstant ist, der Menge des inaktiven Zuckers (M_i) proportional, d. h. es muss $M_a \rightleftarrows k M_i$ sein.

Bei der Zersetzung des *COS*, bezw. des Chlorwassers, entsprechen dieser Gleichung offenbar die Dissociationsgleichungen

$$COS + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightleftarrows C \begin{matrix} -SH \\ =O \\ -OH \end{matrix}$$

und

$$Cl_2 + \overset{-}{OH} \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + HOCl.$$

Aus der Annahme nun, dass sich die Konstante k oder das Verhältnis des aktiven und inaktiven Zuckers mit der Temperatur (nach der van't Hoffschen Gleichung) ändert, konnte Arrhenius den Temperatureinfluss befriedigend erklären. Derselben Ursache, nämlich der Änderung der Konstante k mit der Natur der Lösungen, schrieb Arrhenius die Wirkung der Neutralsalze zu. Übertragen wir diese Auffassung auf die beiden letztgenannten Reaktionen, so müssen wir annehmen, dass die scheinbare Verschiedenheit der Geschwindigkeitskoëffizienten daher rührt, dass die wirksame Masse der sich umsetzenden Verbindung in verschiedenen Lösungen verschieden ist. Da nun der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x) = K' \xi,$$

in welchem K den gefundenen scheinbaren, K' den wahren Geschwindigkeitskoëffizienten, $(A - x)$ die Konzentration des gesamten *COS* und ξ jene der Thiokohlensäure bedeuten möge, für $A - x = 1$ die Form

$$K = K' \xi$$

annimmt, so müssen in diesem Falle die in den verschiedenen Lösungen beobachteten scheinbaren Geschwindigkeitskoëffizienten sich so verhalten, wie die Konzentrationen der darin enthaltenen Thiokohlensäure. In konsequenter Durchführung dieser Anschauung folgt hieraus, dass die Dissociationskonstante der Thiokohlensäure, sowie jene des Chlorwassers durch die Salze in entgegengesetztem Sinne beeinflusst wird, wie die Konstante des Gleichgewichtes zwischen aktivem und inaktivem Zucker.

So befriedigend nun diese Anschauung den grossen Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklärt, so wenig Aufschluss giebt sie über den Mechanismus bei der Wirkung von Salzen.

Denn durch die Annahme, dass die Wirkung der Salze in einer verschiedenen Beeinflussung der Dissociationskonstante k besteht, ist, da die Dissociationskonstante selbst wieder als Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Reaktionen aufgefasst werden muss, das Problem nicht einfacher geworden. Es bleibt nichts anderes übrig, als den Salzen entweder einen direkten Einfluss auf die Konfiguration, oder aber einen solchen auf die Beweglichkeit des sich zersetzenden Moleküls zuzuschreiben. Welche dieser Annahmen der Wirklichkeit entspricht, lässt sich, zum Teil wegen Mangel an Beobachtungsmaterial, gegenwärtig schwer entscheiden. Doch habe ich, um zu prüfen, ob zwischen der inneren Reibung von Salzlösungen, welche ebenfalls eine periodische Funktion der Atomgewichte zu sein scheint, und den Geschwindigkeitskoëffizienten ein Zusammenhang besteht, die innere Reibung einiger norm. Salzlösungen[1]) (auf Wasser gleich eins bezogen) mit den entsprechenden Geschwindigkeitskoëffizienten zusammengestellt. Thatsächlich zeigt sich bei den folgenden Lösungen, dass geringerer innerer Reibung ein grösserer Geschwindigkeitskoëffizient entspricht:

	Innere Reibung	Geschwindigkeitskoëffizient
KNO_3	0·9753	630
KCl	0·9872	609
H_4NCl	0·9884	579
$NaNO_3$	1·0655	540
$NaCl$	1·0973	529
$LiCl$	1·1423	432
$BaCl_2$	1·1228	514
$SrCl_2$	1·1411	497
$CaCl_2$	1·1563	481
$MgCl_2$	1·2015	460

Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht allgemein, wie folgende Zahlen beweisen:

HBr	1·0320	358
HCl	1·0671	384
H_2SO_4	1·0898	469
CH_3COOH	1·1131	508
$CHCl_2COOH$	1·2649	488

und

$NaBr$	1·0639	504
$NaCl$	1·0973	529

In diesen letzteren Lösungen wächst der Geschwindigkeitskoëffizient mit der inneren Reibung, so dass, wenn auch in manchen Fällen ein

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen (2. Aufl.) S. 293 u. 294 und A. Kanitz, Diese Zeitschr. **22**, 340 und 341 (1897).

Parallelismus vorhanden ist, die Verschiedenheit der Geschwindigkeitskoëffizienten dennoch nicht der Änderung der inneren Reibung allein zugeschrieben werden kann.

Die katalytischen Wirkungen indifferenter Stoffe äussern sich bei der Zersetzung des *COS* deutlicher, als bei den meisten zu ähnlichen Zwecken untersuchten Reaktionen, und sind daher zum Studium dieser Frage besonders geeignet. Die Ursache dürfte darin liegen, dass das *COS* in so ausserordentlich verdünnter (1—2hundertel normaler) Lösung verwendet werden kann, dass die Eigenschaften des Lösungsmittels dadurch unbeeinflusst bleiben und die Wirkung der zugesetzten indifferenten Stoffe rein zur Beobachtung gelangt.

Versuche mit organischen Substanzen.

Der Einfluss organischer Verbindungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit konnte nicht in dem Umfang geprüft werden, als dies bei den anorganischen Substanzen möglich war. Es zeigte sich nämlich, dass die meisten nicht dissociierenden organischen Verbindungen durch Jod oder Schwefelwasserstoff chemisch verändert werden, oder aber infolge ihrer geringen Löslichkeit oder Kostspieligkeit zu dem genannten Zwecke ungeeignet sind. Die einwertigen Alkohole bilden mit H_2S nicht unbedeutende Mengen von Merkaptanen, und die höheren Glieder sind in Wasser schwer löslich. Aceton wird durch Jod verändert, und die Zucker verhindern, vielleicht infolge der Bildung von Saccharaten, die Zersetzung der *COS* durch Alkalien, wodurch die zur Berechnung des Geschwindigkeitskoëffizienten nötige Gesamtmenge des *COS* auf gewöhnlichem Wege unbestimmbar wird. Aus diesen Gründen machte ich nur mit Karbamid und mit Glycerin je einen Versuch. Der Glyceringehalt wurde aus dem spezifischen Gewicht bestimmt. Die Lösungen enthielten ein g-Molekül Substanz im Liter.

Tabelle 38.

Karbamid-Lösung.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$
	$n = 0{\cdot}01964$				$n = 0{\cdot}03065$		
82·24	0	0		128·00	0	0	
	112	11·56	587·4		112	18·34	599·7
	174	17·32	590·2		174	27·37	600·5
	336	30·29	593·7		336	47·76	603·6
	451	37·77	592·1		450	59·49	603·2
	631	47·44	591·9		634	74·40	596·3
		Mittel	591·1			Mittel	600·7

$10^6 \frac{1}{M} K = 596.$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 39.

Glycerin-Lösung.

$n = 0.02778$				$n = 0.02203$			
	0	0			0	0	
	128	19.52	571.3		129	15.08	557.8
125.96	223	32.03	571.4	98.76	224	24.78	560.1
	397	51.58	576.3		398	39.65	560.1
	505	61.54	576.7		506	47.44	561.8
	682	75.57	583.4		644	55.82	561.7
		Mittel	575.8			Mittel	560.3

$$10^6 \frac{1}{M} K = 568.$$

Die Versuche zeigen, dass der Geschwindigkeitskoëffizient von der Konzentration des *COS* nicht unabhängig ist. Im allgemeinen ist die Zersetzungsgeschwindigkeit grösser als in reinem Wasser, was beim Karbamid, und vielleicht auch beim Glycerin, ihren schwach basischen Eigenschaften zugeschrieben werden kann.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wie schon eingangs erwähnt, übt die Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des *COS* einen grossen Einfluss aus. Um diesen Einfluss festzustellen, bestimmte ich die Geschwindigkeitskoëffizienten wässeriger *COS*-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$16^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 40.

Wässerige *COS*-Lösung.

$n = 0.01612$			Temperatur 15.05°.	$n = 0.02168$			
	0	0			0	0	
	281	6.60	134.7		282	8.91	135.0
79.06	573	12.88	134.8	106.16	573	17.24	134.3
	1438	28.51	135.1		1438	37.98	133.7
	1858	34.47	133.9		1858	46.36	134.1
	2892	46.88	135.0		2892	62.85	134.6
		Mittel	134.7			Mittel	134.3

$$10^6 \frac{1}{M} K = 135.$$

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 41.

Wässerige *COS*-Lösung.

$n = 0{\cdot}01101$ Temperatur 19·85°. $n = 0{\cdot}025{\cdot}32$

	0	0			0	0	
	237	6·96	268·2		238	15·89	265·4
51·12	478	13·11	269·2	117·41	478	30·35	271·7
	1298	28·44	271·9		1298	65·04	270·1
	1514	31·16	269·8		1516	71·67	270·1
	1810	35·33	(281·9)[1]		1814	82·03	(287·2)[1]
		Mittel	269·8			Mittel	269·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 270.$

Tabelle 42.

Wässerige *COS*-Lösung.

$n = 0{\cdot}02173$ Temperatur 24·44°. $n = 0{\cdot}02502$

	0	0			0	0	
	116	11·06	493·3		115	12·54	492·6
89·59	184	16·85	491·8	102·54	183	19·22	492·6
	334	28·16	490·6		333	32·19	491·4
	457	36·12	490·5		456	41·38	492·2
	622	44·93	486·1		622	51·62	488·7
		Mittel	490·5			Mittel	491·5

$10^6 \frac{1}{M} K = 491.$

Tabelle 43.

Wässerige *COS*-Lösung.

$n = 0{\cdot}00744$ Temperatur 29·28° $n = 0{\cdot}01517$

	0	0			0	0	
	109	5·69	956·9		106	11·06	954·9
	259	11·51	948·2		255	22·78	952·0
26·65	304	12·98	953·7		301	25·71	952·6
	360	14·51	948·5	53·20	356	28·86	953·9
	411	15·81	950·5		408	31·57	958·0
		Mittel	951·6		1456	51·03	954·3
						Mittel	954·3

$10^6 \frac{1}{M} K = 953.$

[1]) Bei der Bestimmung dieser beiden eingeklammerten Werte war die Jodlösung nicht gekühlt worden, sie wurden deshalb bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$	A	t	x	$10^6 \frac{1}{M} K$

Tabelle 44.

Wässerige *COS*-Lösung.

	$n = 0{\cdot}02555$		Temperatur 35·05°.		$n = 0{\cdot}02437$		
	0	0			0	0	
	114	42·17	1931		106	37·80	1953
	163	54·66	1930		162	51·62	1955
106·05	342	82·87	1931	99·69	343	77·87	1924
	423	89·83	1928		422	84·34	1925
	532	95·48	1882		536	89·99	1888
		Mittel	1920			Mittel	1929

$10^6 \frac{1}{M} K = 1925.$

Tabelle 45.

Wässerige *COS*-Lösung.

	$n = 0{\cdot}02177$		Temperatur 40·14°		$n = 0{\cdot}01801$		
	0	0			0	0	
	61	32·59	3510		59	25·04	3487
	112	49·59	3479		110	38·99	3497
83·73	145	57·71	3501	66·36	142	45·55	3547
	231	70·82	3515		229	56·52	3620
	282	75·41	3556		281	60·26	3689
		Mittel	3512			Mittel	3568

$10^6 \frac{1}{M} K = 3540.$

Die gemessenen Geschwindigkeitskoëffizienten stimmen gut mit der von van't Hoff gegebenen Formel[1])

$$\frac{dlK}{dT} = \frac{A}{T^2} + B,$$

wenn darin $B = 0$ gesetzt wird[2]).

Durch Integration erhält man

$$lK = -\frac{A}{T} + B',$$

in welcher Gleichung K den Geschwindigkeitskoëffizienten, l den natürlichen Logarithmus, T die absolute Temperatur, A und B' Konstanten bedeuten.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen und die mittels der Formel

[1]) Études de dynamique chimique p. 117.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. 4, 226.

$$lK = -\frac{11736{\cdot}72607}{273+t} + 45{\cdot}6635397$$

berechneten[1]) K-Werte; t ist die in C Graden gemessene gewöhnliche Temperatur.

Temperatur	$10^6 \frac{1}{M} K$ gefunden	berechnet
15·05	135	137
19·85	270	267
24·44	491	495
24·94	527	529
29·28	953	931
35·05	1925	1926
40·14	3540	3579

Wie man sieht, ist der Einfluss der Temperatur recht bedeutend; einer Temperaturzunahme von 10° entspricht zwischen 15—25° eine Vergrösserung des Geschwindigkeitskoëffizienten im Verhältnis von 1:4, zwischen 25—35° eine solche von 1:3·6. Bei den bisher untersuchten Reaktionen[2]) variiert das einem Temperatur-Intervall von 10° entsprechende mittlere Geschwindigkeitsverhältnis zwischen 2·0—3·6. Der Temperatureinfluss ist daher mit dem bei anderen Reaktionen beobachteten von ganz gleicher Grössenordnung.

Die Versuche wurden im I. chemischen Institut der k. u. k. Universität ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. von Than, spreche ich auch hier für das Interesse und für die wertvollen Ratschläge, welche er dieser Arbeit zuzuwenden die Güte hatte, meinen ergebensten Dank aus.

[1]) Die Konstanten wurden mit Benutzung sämtlicher Messungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

[2]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik, S. 129.

Ueber das Molekulargewicht des Ferrocyanäthyl.

Von

Gustav Buchböck.

Der chemisch-mineralogischen Fachsektion der k. ung. naturw. Gesellschaft vorgelegt am 30. März 1897.

Das Eisen wird in den Ferroverbindungen fast allgemein als zweiwertig betrachtet, obwohl dies bisher nicht in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise konstatiert wurde. Aus Dampfdichtebestimmungen des Ferrochlorids schloss V. Meyer[1]), dass dieses bei nicht zu hohen Temperaturen der Formel Fe_2Cl_4 entspricht, während Nilson und Pettersson[2]) zwischen 1300 — 1400° die der einfachen Formel entsprechende normale Dichte fanden. Da das Ferrocyanäthyl in Wasser ohne Dissociation löslich ist, habe ich versucht, die Frage durch Bestimmung des Gefrierpunktes dieser Lösung zu entscheiden.

Das Ferrocyanäthyl wurde in der von M. Freund[3]) angegebenen Weise aus Ferrocyansilber und Jodäthyl durch Kochen mit absolutem Alkohol, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform in chloroformhaltigen schönen rhombischen Krystallen erhalten, welche das Chloroform sehr leicht verlieren. Der Eisengehalt ergab sich (nach der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure als Fe_2O_3 bestimmt) zu 17·497 % statt des theoretischen Wertes 17·061 %.

Das Ferrocyanäthyl ist in Wasser leicht löslich und bleibt nach dem Eindampfen der Lösung in schönen gelblichen Krystallen zurück, welche, obwohl hierbei ein schwacher Karbylamingeruch wahrnehmbar ist, selbst bei wiederholtem Lösen und Eindampfen keinen messbaren Gewichtsverlust erleiden, wie eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuche erwiesen.

Der Gefrierpunkt der Lösung wurde nach einer im Laboratorium des Herrn Prof. C. von Than ausgearbeiteten, noch nicht publizierten Methode gemessen, welche hauptsächlich für verdünnte Lösungen anwendbar ist, und deren Wesen im folgenden besteht. In einem eprou-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1335. [2]) Compt. rend. **107**, 529.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 935.

vettenförmigen Gefässe, in dessen Hals das Thermometer mittels eines Kautschukringes befestigt, und welches mit einer aufwärts gerichteten Seitenröhre versehen ist, wird die Lösung durch Eintauchen in eine Kältemischung so zum Gefrieren gebracht, dass sich an der Gefässwand eine zusammenhängende dünne Eisrinde anlegt. Dann setzt man das Gefäss in eine weitere Eprouvette, in welcher man dieselbe Lösung in ähnlicher Weise soweit gefrieren liess, bis der Gefrierpunkt um einige Hundertel Grade unter jenem der inneren Lösung liegt. Hierdurch friert die innere Lösung äusserst langsam, was an dem langsamen Steigen der Flüssigkeit in der Seitenröhre erkannt werden kann, und der Gefrierpunkt bleibt dem entsprechend ausserordentlich konstant. Die Konzentration der Lösung wurde durch Auspipettieren von 15—25 cm^3 Lösung und direktes Wägen des beim Eindampfen zurückbleibenden Ferrocyanäthyl bestimmt.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Nummer des Versuchs	g Ferrocyanäthyl in 1 Liter Lösung	Gefrierpunktserniedrigung	Ber. Molekulargewicht Molekul. Erniedrigung: =1.89°
1.	31·745	0·1800°	333·3
2.	21·740	0·1270°	323·5
3.	13·324	0·0795°	316·7
4.	6·520	0·0385°	320·0

Der Formel $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$ entspricht das Molekulargewicht 328.

Die Versuche beweisen, dass das Eisen in Ferrocyanäthyl entschieden zweiwertig ist, und dass die Formeln der Ferroverbindungen demnach einfach zu schreiben sind.

Budapest,
Laboratorium des I. chemischen Instituts der Universität.

Referate.

1. Über das Leitvermögen wässriger Lösungen von Kohlensäure. Zu dem Referate (**17**, 185) ist nachzutragen, dass ich Herrn Prof. Hantzsch den Nachweis eines Fehlers in der Zahlenangabe über die Dissociationskonstante der Kohlensäure verdanke. Die aus den Angaben von Knox zu berechnende Konstante beträgt unter der Voraussetzung der Dissociation in H und HCO_3 für die fünf grössten Konzentrationen ($v = 12{\cdot}68$ bis $36{\cdot}38$ l) folgeweise $K = 3{\cdot}22$, $3{\cdot}28$, $3{\cdot}32$, $3{\cdot}22$, $3{\cdot}07 \times 10^{-7}$. *W. O.*

---

2. Über die Elektrolyse organischer Körper von J. Biehringer (Naturwiss. Rundschau **11**, Nr. 49—52. 1896). Der Verf. hat eine angenehm zu lesende und recht lehrreiche Zusammenstellung und Bearbeitung der bisher bei der Elektrolyse organischer Stoffe erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt, wobei das Hauptgewicht auf das Allgemeine der Erscheinungen gelegt worden ist. *W. O.*

---

3. Über einige alkylsubstituierte Valerolaktone von E. Hjelt (Öfvers. Finska Vet. Sos. Förh. **38**, 8 S. 1896). Folgende Dissociationskonstanten wurden gemessen: Allylpropylmalonsäure $K = 0{\cdot}93$; Allylisopropylmalonsäure $K = 1{\cdot}46$. Ferner wurden Propyl- und Isopropylvalerolakton hergestellt, in die entsprechenden Salze übergeführt und an deren angesäuerten Lösung die Bildungsgeschwindigkeit der Laktone gemessen. Sie ergab sich im Vergleich mit verwandten Stoffen wie folgt:

γ-Oxyvaleriansäure	0·0027
Isopropyl-γ-Oxyvaleriansäure	0·0085
Propyl- „ „ „	0·0100
Äthyl- „ „ „	0·0104.

Die Alkyle beschleunigen also die Laktonbildung, und zwar wirken die verschiedenen Alkyle ungefähr gleich stark in der hier eingenommenen α-Stellung, während in der γ-Stellung Isopropyl einen ausgezeichneten Einfluss hat. *W. O.*

---

4. Die spezifischen Wärmen der Metalle von F. A. Waterman (Phys. Review, **4**, 161—190. 1896). Nach einer Erörterung über die verschiedenen Methoden zur Messung spezifischer Wärmen, bei der auf die grossen Abweichungen hingewiesen wird, welche die Bestimmungen mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter zeigen, beschreibt der Verf. die von ihm angewendete Methode, welche auf Angaben von Hesehus beruht. Das Verfahren besteht darin, dass man mittels zweier ineinander gesetzter Gefässe von der Gestalt weiter Proberöhren einen ringförmigen Zwischenraum einschliesst, der als Luftthermoskop mit Hilfe eines Manometers die Beurteilung der Temperatur im inneren Gefäss gestattet. Dies

letztere dient als Kalorimeter, und seine Temperatur wird, wenn sie durch den hineingeworfenen Versuchskörper erhöht ist, durch Zufügung von kaltem Wasser wieder auf den früheren, am Manometer kontrollierten Wert gebracht. Die vom hineingebrachten Körper abgegebene Wärme ist dann gleich dem Produkt aus der zugefügten Wassermenge, die durch Wägen des Kalorimeters ermittelt wird, und der Temperaturerhöhung, welche diese Menge erfährt. Strahlungskorrektionen brauchen bei geschickter Arbeit, so dass die Temperatur des Kalorimeters immer konstant ist, nicht angebracht zu werden. Das Verfahren giebt offenbar sehr gut übereinstimmende Werte, wie die nachfolgenden Zahlen zeigen:

Wismut	0·03033,	0·03032,	0·03039, Mittel	0·03035,
Zinn	0·05453,	0·05455,	0·05451, „	0·05453,
Aluminium	0·21943,	0·21947,	0·21948, „	0·21946,
Kupfer	0·09475,	0·09470,	0·09467, 0·09474, M.	0·09471,
Gold	0·03066,	0·03065,	0·03074, M.	0·03068,
Zink	0·09547,	0·09544,	0·09549, „	0·09547.

Die Metalle, insbesondere die vier ersten, waren sehr rein.

Die Abhandlung enthält ausserdem eine sehr brauchbare Zusammenstellung der wichtigsten Messungen der spezifischen Wärme der Metalle und eine Diskussion über den Geltungsbereich des Gesetzes von Dulong-Petit. *W. O.*

---

5. Über die vollständige kalorimetrische Untersuchung der gesättigten Flüssigkeiten von E. Mathias (Ann. de la Fac. de Toulouse **10,** 52 S. 1896). Zur vollständigen Kenntnis der thermischen Verhältnisse einer mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung stehenden Flüssigkeit ist die Kenntnis folgender Grössen sowie ihrer Temperaturkoëffizienten erforderlich.

Innere und äussere Verdampfungswärme.

Spezifische Wärme der gesättigten (d. h. mit Dampf im Gleichgewicht stehenden) Flüssigkeit m.

Spezifische Wärme des gesättigten Dampfes m'.

Diese sind verbunden durch die bekannte Gleichung

$$m' = m + \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T}$$

Die Frage, wie sich die spezifischen Wärmen in der Nähe des kritischen Punktes verhalten, wird vom Verf. im Anschluss an Duhem und Raveau (Journ. d. phys. (3) **1,** 461 und Ref. **11,** 136) und unter der Voraussetzung, dass die spezifischen Wärmen c und c' bei konstantem Volum beim kritischen Punkt endliche positive Grenzwerte annehmen, dahin beantwortet, dass die spezifische Wärme der gesättigten Flüssigkeit positiv unendlich, die des gesättigten Dampfes negativ unendlich wird; das Verhältnis beider $\frac{m'}{m}$ ist -1. Daraus geht hervor, dass m' durch ein Maximum gehen und einen zweiten Inversionspunkt nahe dem kritischen Punkt zu haben muss.

Für die Versuche wird als bekannt die Veränderlichkeit der Dichten d und d' von gesättigter Flüssigkeit und Dampf vorausgesetzt. Man füllt eine metallene verschliessbare Kugel teilweise mit der Flüssigkeit an; ist das Volum v und das Gewicht P gegeben, so folgt mittels $v = \frac{\pi}{d} + \frac{P-\pi}{d'}$ aus den bekannten d und

d' für jede Temperatur das Gewicht π des flüssigen und $P - \pi$ des dampfförmigen Anteils.

Handelt es sich um die spezifische Wärme der gesättigten Flüssigkeit, so berechnet man die Menge, welche bei einer höheren Temperatur $t + \varepsilon$ (ε = einige Zehntelgrade) gerade das Volum v füllt, und bringt so viel davon in die Kugel. Nun macht man zwischen t und der niedrigeren Temperatur θ eine Bestimmung des Wärmeinhalts Q (unter Abzug der Wärmekapazität des Apparates). Diese Wärmemenge Q, die man der Flüssigkeit zuführen muss, um sie von θ auf t zu bringen, kann man sich folgendermassen zusammengesetzt denken. Sei π' die Flüssigkeitsmenge bei der Temperatur θ des Kalorimeters, so erreicht man denselben Endzustand bei t, wenn man die Dampfmenge $\pi' - \pi$ erst für sich bei θ verflüssigt und dann beide Teile auf t unter Erhaltung der Sättigung erwärmt denkt, wodurch gleichfalls schliesslich π Flüssigkeit und $P - \pi$ Dampf vorhanden ist. Wegen der Versuchsanordnung ist $P - \pi$ sehr klein, und auch $(\pi' - \pi)\, \varrho_\theta$ (ϱ_θ = innere Verdampfungswärme bei θ) kein grosser Teil von Q; darauf beruht die Möglichkeit, die spezifische Wärme der gesättigten Flüssigkeit durch ein wiederholtes Annäherungsverfahren zu berechnen.

Derartige Versuche werden für eine Reihe von Temperaturen t angestellt, indem man für jede die entsprechende Stoffmenge in der Kugel lässt.

Ganz entsprechende Versuche werden mit einer solchen Füllung der Kugel gemacht, dass sie wesentlich gesättigten Dampf enthält; auch die zugehörige Rechnung ist analog. Beide Reihen lassen sich dann zu strengerer Berechnung von m und m' verbinden.

Die Versuche wurden mit Schwefeldioxyd ausgeführt; die Ergebnisse sind:

t	m'	m	$(m' - m)\, T$
— 20°	—	0·315	—
— 10	—	0·316	—
0	— 0·410	0·317	— 198·5
10	— 0·390	0·3195	— 200·8
20	— 0·357	0·324	— 199·5
30	— 0·330	0·330	— 200·0
40	— 0·300	0·338	— 199·7
50	— 0·270	0·347	— 199·3
60	— 0·235	0·359	— 197·8
70	— 0·205	0·372	— 197·9
80	— 0·105	0·387	— 194·9
90	— 0·095	0·403	— 180·8
100	0·422	+ 0·027	—
110	0·442	+ 0·062	—
120	0·470	— 0·078	—
125	—	— 0·176	—
130	0·510	— 0·306	—
135	0·550	— 0·452	—
140	0·620	— 0·620	—
145	0·720	— 0·848	—
148	0·800	—	—
150	0·872	— 1·253	—

t	m'	m	$(m' - m)\,T$
151	0·920	—	—
152	0·980	—	—
153	1·070	—	—
154	1·355	—	—
155	1·800	— 3·850	—
155·5	2·85	—	—

Man sieht, dass in der Nähe der kritischen Temperatur m positiv und m' negativ schnell wächst, wie oben erwähnt. Daneben besteht die Beziehung $(m' - m)\,T =$ konst. zwischen 0° und 50° sehr nahe; dies ist ein Beweis, dass λ von der Gestalt $a - bT$ sein muss, wie man sich aus der ersten Gleichung überzeugen kann.

Aus diesen Daten lässt sich die innere Verdampfungswärme ϱ berechnen. Die Zahlen gehen von 59·6 cal bei 63° bis 26·80 cal bei 143·45° und 12·72 cal bei 153·6°; sie nähern sich also der Null bei der kritischen Temperatur. An den Zahlen liess sich die von G. Bakker aufgestellte Beziehung $\varrho = a\,(d - d')$ prüfen; bis auf einen Wert bei 153·6° erwies sich in der That die Grösse $\frac{\varrho}{d - d'}$ konstant, d. h. um einen Mittelwert schwankend. Doch liegt eine schwache Abnahme zu einem Grenzwert bei der kritischen Temperatur vor. Diese Grenzwerte von a scheinen der kritischen Temperatur umgekehrt proportional zu sein:

	a	ϑ	$a\vartheta$
Kohlensäure	61	304·4	$1·86 \times 10^4$
Stickoxydul	60	310	1·86
Schweflige Säure	47·9	429	2·06
Chloroform	38	537	2·04

Aus den inneren Verdampfungswärmen lassen sich die äusseren λ durch Zufügung von $P\left(\frac{1}{d'} - \frac{1}{d}\right)$ berechnen; sie gehen von 67·89 cal bei 63·4° bis 12·96 cal bei 153·6°. Der Verf. hat sie benutzt, um sie mit den entsprechenden Grössen bei Kohlensäure mit Rücksicht auf das Gesetz der korrespondierenden Zustände zu vergleichen; die Ergebnisse sind nicht befriedigend; während in der Nähe der kritischen Temperatur Übereinstimmung besteht, nehmen die Abweichungen, die sich stetig vergrössern, bei 63° Beträge bis 11 % an. Wegen der oben angegebenen Beziehung von Bakker müssen dagegen die inneren latenten Wärmen dem Satz von van der Waals folgen. Die Inversionspunkte der m'-Werte stimmen wieder gar nicht mit diesem Satz.

Zum Schluss giebt der Verf. einige interessante allgemeine Betrachtungen. Dem System der Druck-Volumwerte p, v, v' ist experimentell ganz analog das der kalorimetrischen Werte λ, m, m', indem einerseits p und λ der Flüssigkeit und dem Dampf gemeinsam gehören, v, v' bez. m, m' dagegen je einem von ihnen; die ersten können rein gemessen werden, die anderen immer nur gemeinsam.

Das experimentelle Verfahren zur Ermittelung erinnert an die Methode der Schnittserien beim Studium der biologischen Erscheinungen, indem man die gleichen Operationen bei abgestufter Änderung einer Koordinate ausführt. Die sehr lehrreiche Durchführung dieser Analogie muss in der Abhandlung nachgesehen werden.

W. O.

6. Über das Salzsäure-Bindungsvermögen der Albumosen und Peptone von O. Cohnheim (Zeitschr. f. Biologie **33**, 489—520. 1896). Während der künstlichen Verdauung von Eiweiss muss, um den Vorgang aufrecht zu halten, zunehmend Salzsäure zugefügt werden, woraus zu schliessen ist, dass die aufeinanderfolgenden Verdauungsprodukte zunehmend mehr Salzsäure binden. Der Verf. giebt eine Geschichte des Gegenstandes und berichtet dann über eigene Versuche, die er nach der Methode der Zuckerinversion anstellte. Es ergab sich in der That eine zunehmende Verminderung der Inversionskonstante bei Protalbumose, Deuteroalbumose, Heteroalbumose und Antipepton. Mit Lösungen der genannten Stoffe von 2·5 % betrug bei 40° die Verminderung der Drehung so viel, als hätten sie 4, 5, 8 und 16 % ihres Gewichtes Salzsäure gebunden. Die Verhältnisse wechseln etwas bei wechselnder Temperatur und Konzentration, insbesondere wird in verdünnteren Lösungen vermöge der Hydrolyse weniger Salzsäure gebunden.

Um die Richtigkeit des Ergebnisses zu prüfen, stellte der Verf. Verdauungsversuche an, die im allgemeinen übereinstimmend ausfielen. Nur schnitten sich die Kurven der Deutero- und der Heteroalbumose; der Verlauf der Kurven war bei Proto- und Heteroalbumose in der Gestalt der der Salzsäure ähnlich, bei den beiden anderen stark abweichend, so dass hier eine besondere (vielleicht mehrwertige) Art der Bindung vorliegt.

Das Günzburgsche Reagens aus Phloroglucin und Vanillin giebt Reaktionen, die wesentlich den gemachten Befunden entsprechen. Methylviolett und Kongopapier gaben dagegen zu hohe Werte für die freie Säure. *W. O.*

---

7. Kritische Studien zur volumetrischen Bestimmung von karbonathaltigen Alkalilaugen und von Alkalikarbonaten sowie über das Verhalten von Phenolphtaleïn und Methylorange als Indikatoren von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 127—150. 1896). Die Prüfung der in der Litteratur angegebenen Methoden ergab, dass die meisten Fehlerquellen enthalten, die zum grossen Teil in Adsorptionserscheinungen liegen. Der Verf. hat unter beständiger Zuhilfenahme der durch die neueren Anschauungen gegebenen Aufklärungen die auftretenden Erscheinungen sorgfältig studiert, und fasst sie folgendermassen zusammen:

1. Von den verschiedenen Methoden, welche für die titrimetrische Bestimmung gemischter Alkalihydroxyde und Alkalikarbonate vorgeschlagen worden sind, liefert nur die Baryumchloridmethode in der von Cl. Winkler empfohlenen Ausführung (direkte Titration der Lösung samt Niederschlag mit Phenolphtaleïn als Indikator) mit Sicherheit richtige Resultate für das Alkalihydroxyd. Das Gesamtalkali kann durch Titration mit Methylorange als Indikator richtig bestimmt werden.

Dasselbe Verfahren ist mit den erforderlichen Abänderungen bei der Titration von Bikarbonaten einzuschlagen.

2. Methylorange wird entgegen den früheren Angaben auch durch Kohlensäure stark verfärbt. Es ist daher bei der Titration karbonathaltiger Alkalilaugen mit Methylorange stets bis zu einer gewissen Normalfärbung zu titrieren, welche durch eine gleich konzentrierte, mit Kohlensäure gesättigte Lösung des Farbstoffes definiert ist.

3. Phenolphtaleïn wird, entgegen allen früheren Angaben, auch durch wässerige Lösungen von Alkalibikarbonat gefärbt, wenn diese Lösungen verdünnt sind. Die Färbung wird geschwächt durch die Gegenwart von Natriumsalzen starker Säuren und durch Kohlensäure, verschwindet aber erst durch grössere Mengen freier Kohlensäure vollständig. Dieser Indikator ist daher für die genaue titrimetrische Bestimmung karbonathaltiger Alkalilaugen unbrauchbar.

4. Viele zum Teil bekannte, zum Teil hier neu beschriebene Erscheinungen, wie sie bei Titrationen zu beobachten sind, werden erst an der Hand der Theorien der modernen physikalischen Chemie verständlich und gewinnen inneren Zusammenhang. Namentlich bedeutet die Arrheniussche Lehre von der Ionenspaltung der Salze in wässeriger Lösung eine neue Ära für das Verständnis und den wissenschaftlichen Ausbau der analytischen Chemie.

Schliesslich sei auf die neue Theorie des Verf. über die Verfärbung des Methylorange (S. 135) hingewiesen. Ein Bericht darüber kann verschoben werden, bis die Prüfung durch entsprechende Versuche, die leicht anzustellen sind, ausgeführt ist. *W. O.*

---

8. Elektrolytische Darstellung einer neuen Klasse oxydierender Substanzen von E. J. Çonstam und A. von Hansen (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 137—144. 1896). Bei der Elektrolyse sehr konzentrierter Lösungen von Kaliumkarbonat hört, wenn man die Temperatur erniedrigt, bei $-10°$ die Sauerstoffentwicklung an der Anode auf, und es scheidet sich ein unkrystallinisch erscheinendes, bläulich gefärbtes Pulver aus, welches als das Kaliumsalz der Überkohlensäure, $K_2C_2O_6$, erkannt wurde. Das Salz muss ohne es zu waschen auf Thon getrocknet werden, wobei es fast weiss wird; es ist mit Kaliumkarbonat und -bikarbonat verunreinigt. In kaltem Wasser löst es sich unzersetzt, in warmem entwickelt es schnell Sauerstoff, ebenso trocken bei geringer Erwärmung. Es wirkt als starkes Oxydationsmittel, reduziert jedoch die Hyperoxyde des Bleis, Mangans sowie Silberoxyd, unter Sauerstoffentwicklung. In alkalischer Lösung bildet es schnell Wasserstoffhyperoxyd, ebenso teilweise in saurer. Die oben angegebene Zusammensetzung wurde durch Analyse bestätigt.

Rubidiumperkarbonat konnte in fester Gestalt erhalten werden, dagegen nicht Natrium- und Ammoniumperkarbonat; doch wurde ihre Bildung in der Lösung nachgewiesen. *W. O.*

---

9. Eine neue Methode zur Bestimmung der Polarisationskapazität von C. M. Gordon (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 163—164. 1896). Wird in zwei angrenzende Zweige der Wheatstoneschen Anordnung zu den Widerständen noch je eine Kapazität geschaltet, so gilt für den Nullpunkt die Beziehung $W_1/W_2 = W_3/W_4 = C_1/C_2$, wobei sich die Zweige 1 und 4, bezw. 2 und 3 gegenüberliegen. Experimentell schaltet man in den Zweig 1 einen Stufenkondensator (1 bis 20 Mikrof.) und einen verstellbaren Flüssigkeitswiderstand, in 2 die Zelle; 3 und 4 werden von den beiden Teilen eines Messdrahts gebildet. Man stellt ungefähr die Kapazität ein und verstellt dann den Schlitten des Messdrahtes und den Flüssigkeitswiderstand so lange, bis das Telephon (das man, im Falle die Zelle eine elektromotorische Kraft hat, durch einen zwischengeschalteten Kondensator abblendet) vollständig schweigt.

Messungen ergaben für einen „kleinen platinierten Platindraht“ in Salzsäure eine Kapazität von 16·0 Mikrof. mit Abweichungen unter einem Prozent. Gleichzeitig ergiebt sich eine Messung des Widerstandes der Zelle, die aber nicht genau ausfällt, weil der kompensierende Widerstand um mehrere Prozent geändert werden kann, ohne dass diese am Minimum erkennbar wird.

Von der Schwingungszahl des Induktoriums hängt die Kapazität innerhalb weiter Grenzen nicht ab. Die Stromstärke hatte in einigen Fällen einen Einfluss, in anderen nicht. *W. O.*

---

10. Die Verwendung poröser Kohlecylinder bei elektrolytischen Versuchen von W. Löb (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 185—187. 1896). Poröse leitende Kohlen wirken in ihrer ganzen Masse wie die Oberfläche gewöhnlicher metallischer Elektroden. Es wird auf die Anwendung dieser Eigenschaft für die Laboratoriums- und Grosstechnik hingewiesen. *W. O.*

---

11. Elektrizitätserregung auf chemischem Wege von E. Andreas (Ztsch. f. Elektrochemie **3**, 188—189. 1896). Es wird mitgeteilt, dass ein Dauerversuch mit dem Kupfer-Kohlenoxydelement von Borchers keinen Verbrauch des Kohlenoxyds hat erkennen lassen, so dass auf diesem Wege keine Aussicht vorliegt, die Energie eines Brennstoffes elektrisch zu verwerten. Gaselemente aus zwei Platindrahtnetzen mit angefeuchtetem Fliesspapier dazwischen gaben mit Wasserstoff und Chlor bei 3 Atm. Druck bis 1 Amp. Strom bei 1·5 Volt Klemmspannung.

Das Kupferelement mit Schwefeldioxyd an der Stelle von Kohlenoxyd ist dauernd wirksam. Weniger gute Resultate, nämlich weniger schnelle Depolarisierung, wurden erhalten, wenn das Kupfersalz durch verdünnte Schwefelsäure ersetzt wurde, und der Verf. meint, dass die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure im Element anstatt wie bisher in der Schwefelsäurekammer Aussicht auf technische Verwendbarkeit habe. *W. O.*

---

12. Die elektrischen Öfen zur Metallgewinnung und Metallraffination von W. Borchers (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 189 u. ff. 1896). Wiewohl wesentlich technischen Inhaltes, bietet dieser zusammenfassende Aufsatz auch in allgemeiner Beziehung so viel lehrreiches, dass ein Hinweis auf die vorliegende Zusammenstellung der bisherigen Erfahrungen in diesem interessanten Gebiet gerechtfertigt erscheint. *W. O.*

---

13. Die Bedeutung der Arrheniusschen Theorie der Ionenspaltung für die analytische Chemie von F. W. Küster (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 233 u. ff. 1896). Der Aufsatz ist die gekürzte Wiedergabe der Probevorlesung des Verf., in welcher der genannte Gegenstand, wesentlich im Anschlusse an des Ref. Darstellung in seiner Analytischen Chemie, in sehr anschaulicher und eindringlicher Weise behandelt wird. Als erste Orientierung für den Chemiker, der etwas von den Ionen erfahren will, ist er wohl geeignet. *W. O.*

---

14. Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen den Wechselstrom von E. Warburg (Verh. d. phys. Ges. Berlin, 1896, 120—125).

Nach den Untersuchungen von Wien (**20**, 642) und Orlich (Dissert. Berlin 1896) ist die durch einen sinusoïden Wechselstrom hervorgerufene Polarisation nicht nur bedingt durch die elektrolytische Kapazität der Elektroden, sondern es erfolgt auch eine Phasenverschiebung gegen den primären Strom, die von der freiwilligen Depolarisation der Elektroden herrührt. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, die hier auftretenden Konstanten theoretisch zu berechnen unter der Voraussetzung, dass die Polarisation von elektrolytischen Konzentrationsänderungen des Metallsalzes an der Elektrode herrührt.

Zu diesem Zwecke wird zuerst auf Grund der Hittorfschen Theorie der Ausdruck für die in der Zeiteinheit transportierte Salzmenge aufgestellt. Da in erheblicher Entfernung von der Elektrode die Konzentration unverändert bleibt, so muss dieser Salzmenge die gleich sein, welche in derselben Zeit durch Diffusion sich von der Elektrode entfernt. Es wird daher die allgemeine Diffusionsgleichung unter den entsprechenden Grenzbedingungen integriert, wobei sich für die Fläche unmittelbar an der Elektrode ergiebt:

$$c_0 = c^0 - \frac{a b \xi}{\sqrt{2}} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right).$$

Hierin ist c_0 die an der Elektrode herrschende veränderliche Konzentration, c^0 die ursprüngliche; a und m ergeben sich aus der Definition des Wechselstroms $i = a \sin mt$ (t = Zeit); ξ ist die Entfernung von der Elektrode, in welcher die Amplitude der Konzentrationswelle auf $1/e$ gefallen ist, und b endlich ist eine Konstante, deren Wert ist:

$$b = \frac{\text{Überführungszahl} \times \text{Faradaysche Konstante}}{\text{Querschnitt} \times \text{Diffusionskonstante}}.$$

Steht nun der betrachteten Elektrode eine unendlich grosse gegenüber, so besteht an ihr unverändert die Konzentration c^0, und die elektromotorische Kraft der Polarisation ist nach der Formel von Helmholtz

$$p = e \ln c_0/c^0,$$

wo e die bekannte „Kettenkonstante", multipliziert mit der Überführungszahl ist. Daraus folgt schliesslich für sehr kleine Konzentrationsänderungen

$$p = e \frac{a b \xi}{c^0 \sqrt{2}} \sin\left(mt - \frac{\pi}{4}\right),$$

während die allgemeine Gleichung für eine polarisierbare Elektrode lautet:

$$p = \frac{a}{Cm} \sin\left(mt - \frac{\pi}{2} - \psi\right),$$

(C = Polarisationskapazität, ψ = Phasenverschiebung), woraus erstens folgt, dass die Phasenverschiebung $\frac{\pi}{4}$ beträgt, zweitens sich die Polarisationskapazität leicht aus dem Wert des Faktors vor dem Sinus ergiebt.

Durch die Berechnung einiger Versuche von Wien ergab sich eine genügende Bestätigung der Gleichung, indem die Phasenverschiebung zwischen 39° und 46° gefunden wurde und die auf die Einheit des Stromes bezogene Polarisationskapazität $\pm 4\,\%$ um den Mittelwert schwankte. Der Fall bezieht sich auf eine Quecksilberelektrode in Chlornatrium plus Kalomel; hier findet sich also in Übereinstimmung mit den neueren Anschauungen die Polarisation wesentlich durch die Konzentrationsänderungen der Quecksilberionen an der Elektrode bedingt.

Annähernd so verhalten sich auch platinierte Platinelektroden in Chlornatrium, ganz abweichend dagegen Quecksilber und blanke Platinelektroden in den Lösungen der Salze leichter Metalle. Hier ist also anzunehmen, dass die Polarisation nicht von derartigen Konzentrationsänderungen der Ionen des Elektrodenmetalls herrührt. Auch dies Ergebnis ist für die Theorie der Polarisation von grösstem Interesse.
W. O.

---

15. Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet von E. Salomon (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 264—266. 1896). Elektrolysiert man z. B. eine Kaliumnitratlösung, die geringe Mengen Silbernitrat enthält, zwischen Silberelektroden mit kleinen elektromotorischen Kräften, so bildet sich ein stationärer Zustand aus, bei welchem die durch den Strom hervorgerufene Konzentrationsänderung durch den in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Diffusionsstrom gerade wieder rückgängig gemacht wird (vgl. Weber, Wied. Ann. **7**, 536). Die Gleichung des Diffusionsstromes ist bekannt, ebenso die der elektrischen Überführung; es ist also möglich, aus der Kenntnis der elektromotorischen Kraft und der Dimensionen der Zersetzungszelle die Stärke des stationären „Reststromes" zu bestimmen, dessen Wirkung durch die Diffusion gerade aufgehoben wird.

Der Diffusionsstrom ist für Silber in absolutem Masse gegeben durch $2{\cdot}4225\,\frac{c_2 - c_1}{l}\,q$, wo c_2 und c_1 die beiden Endkonzentrationen sind, während l und q Länge und Querschnitt der Diffusionsbahn bezeichnen. Dieser Menge ist gleich die elektrolytisch übergeführte Silbermenge $0{\cdot}01118\,i$, wo i die Stromstärke, gleichfalls in absolutem Masse, ist, und daher haben wir $i = 216 \cdot 7\,\frac{c_2 - c_1}{l}\,q$. Ist die Diffusionsbahn, wie vorausgesetzt, cylindrisch, so ist auch $c = \frac{c_1 + c_2}{2}$, wo c die bekannte Anfangskonzentration ist. Die Polarisation endlich hängt von der Konzentration c_1 und c_2 in der bekannten Weise $p = 0 \cdot 058 \log c_2/c_1$ ab; sie kann der polarisierenden elektromotorischen Kraft gleich gesetzt werden. Mit diesen Grössen kann man dann die Beziehung zwischen p und i berechnen. Der Verf. teilt zwei Beobachtungsreihen mit, die eine mässige Übereinstimmung zeigen, und stellt genauere Mitteilungen für später in Aussicht.
W. O.

---

16. Zwei einfache elektrochemische Vorlesungsversuche von W. Nernst (Zeitschr. f. Elektrochemie, **3**, 308—309. 1897). Der erste Versuch zeigt die Wanderung der Ionen entsprechend den Versuchen von Lodge und Wetham. In einem U-Rohr mit seitlichem Hahnansatz schichtet man eine mit etwas Harnstoff dichter gemachte Kaliumpermanganatlösung vorsichtig unter eine Salpeterlösung (beide etwa 0·003 — normal) und elektrolysiert mit einer hohen elektromotorischen Kraft (70 Volt oder die 110 Volt einer vorhandenen Lichtleitung). Man sieht dann schon nach einigen Minuten einen messbaren Höhenunterschied und kann aus dem bekannten Stromgefälle unmittelbar die Ionengeschwindigkeit für das Gefälle Eins berechnen. Eine mitgeteilte annähernde Messung gab 0·00060 statt 0·00055.

Der zweite Apparat ist der bekannten Tropf-Vorrichtung zur Reinigung des Quecksilbers nachgebildet und enthält ein Alkalisalz an Stelle der verdünnten Salpetersäure. Er dient zum Nachweis der Elektrolyse der Alkalisalze mit Queck-

silberkathode; das Quecksilber im Trichter, der einen möglichst langen Strahl geben muss, ist Kathode, als Anode dient ein in Gestalt einer weiten Schraube aufgewickelter Platindraht, der den Strahl umgiebt. Um das unten sich sammelnde Amalgam zu schützen, ist es mit einer Schicht von Chloroform oder einer ähnlichen Flüssigkeit überlagert. *W. O.*

---

17. Über eine für die Vorlesung und kleinere Laboratoriumsversuche geeignete Form des elektrischen Ofens von F. W. Küster und F. Dolecalek (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 329—331. 1897). Der Ofen besteht aus zwei Blöcken von Ätzkalk; der untere ist senkrecht durchbohrt, so dass das Loch zur Hälfte von der aufrecht gestellten Kohleelektrode ausgefüllt werden kann, der obere leere Raum dient als Tiegel. Darauf liegt ein Deckel, der von unten zunächst in gleicher Weise angebohrt ist; dann folgt eine engere Bohrung für die obere, zugespitzte Elektrode. Ferner sind zwei schräge Seitenbohrungen vorgesehen; eine trichterförmige zum Nachfüllen, die andere, engere, als Gasabzug. Zum Betriebe diente ein Strom von 40 Volt und 60 Amp. aus einer Akkumulatorenbatterie.

W. O.

---

18. Über zwei neue galvanische Elemente von H. Pauling (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 332—333. 1897). Das eine Element besteht aus Chlorwasser und Natriumthiosulfatlösung mit Kohleelektroden und giebt eine elektromotorische Kraft von 0·64, die bei 0·7 Amp Strom bald auf 0·47 herabging, wo sie 4 Stunden lang stehen blieb. (Schwefelnatrium an Stelle von Thiosulfat wäre viel geeigneter. Ref.)

Das zweite Element besteht aus Eisen und Kohle in Eisenchlorid; der Elektrolyt wird nach dem Gebrauche durch Chlor wieder gut gemacht. Die Kraft ist 0·9 Volt, und der Verf. berechnet, dass es einen weit wohlfeileren Strom liefert, als irgend eine andere Kette. Damit die Depolarisation möglichst vollständig ist, ist ein Strömen des Elektrolyts durch die Zellen vorgesehen.

Die Theorie des Verf. von der letzteren Kette ist unhaltbar, worauf F. W. Küster (ib. 383—385) hinweist; auch bedingt die unmittelbare Berührung des metallischen Eisens mit der Chloridlösung einen Verbrauch, der der Kette nicht zu gute kommt.

(Der letztere Übelstand ist nicht wesentlich, da es leicht ist, eine Anordnung zu treffen, dass das Eisen nur mit bereits reduzierter Lösung in Berührung kommt; das Chlorid braucht nur an der Kohle vorhanden zu sein. Ref.) *W. O.*

---

19. Untersuchungen über die Vorgänge im Kohlenelement von C. Liebenow und L. Strasser (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 353—362. 1897). Es ist bekanntlich versucht worden, aus Kohle und Eisen in geschmolzenem Kali eine Kette zu konstruieren, in welcher man die erstere unmittelbar elektromotorisch verwenden kann; auch ist darüber mancherlei im Druck erschienen, worauf indessen wegen der mangelnden Wissenschaftlichkeit an dieser Stelle nicht eingegangen worden ist.

Die Verf. überzeugen sich durch einige Vorversuche, dass Eisen in geschmolzenem Kali sich je nach den Umständen sehr verschieden verhielt; es kann aktiv

sein, wobei es sich unter Wasserstoffentwicklung löst, und kann passiv sein, wobei es ungelöst bleibt. Gleichzeitig nimmt der vorher vom gelösten Eisen grünliche Elektrolyt eine braune Farbe an, und seine Temperatur fällt, d. h. es vollzieht sich in ihm eine mit Wärmeabsorption verbundene Reaktion. Dabei ändert sich das Potential des Eisens um fast ein Volt nach der Seite der edlen Metalle. Gegen die Quecksilber-Normalelektrode, die durch ein Stück angesetztes poröses Pfeifenrohr mit verstopfter Öffnung für die Messungen in der Schmelze geeignet gemacht wurde, war das Potential anfangs — 1·4 bis — 1·5, und ging dann auf — 0·4 hinauf, als die Umwandlung eintrat.

Ähnlich wie Eisen verhielt sich Nickel und Silber; der Spannungsunterschied war bei beiden aber geringer, 0·6 bis 0·8 Volt. Kohle dagegen blieb in einem einzigen Zustande mit der Spannung — 1·1 bis — 1·3 Volt.

Kohle und Eisen in Kali geben, nachdem für das zweite der passive Zustand eingetreten ist, eine Kette, deren Spannung durch die Formel

$$\pi = 0{\cdot}815 + 0{\cdot}00105\ (t - 500)$$

dargestellt wird.

Bezüglich der Beschaffenheit der Schmelze wurde zunächst festgestellt, dass das Passivwerden durch den Sauerstoff der Luft eintritt: leitet man reduzierende Gase hinein, so verschwindet es; es handelt sich also wahrscheinlich um höhere Oxyde der gelösten Metalle. Doch sind diese nur in geringer Menge vorhanden, denn beim Stromschluss durch 10 Ohm fiel die Kraft sehr schnell ab. *W. O.*

---

20. Neue Eigenschaften der Kathodenstrahlen von J. Perrin (Compt. rend. **121**, 1130—1133. 1895). Um zu ermitteln, ob die Kathodenstrahlen, wie vielfach angenommen wird, aus materiellen, elektrisch geladenen Teilchen bestehen, oder aus einer „Ätherbewegung", liess der Verf. solche Strahlen in einen fest geschlossenen metallischen Cylinder treten. Ein solcher ladet sich nach bekannten Gesetzen auf der Aussenseite mit derselben Elektrizitätsmenge, welche in ihm in irgend welcher Verteilung vorhanden ist. Das Ergebnis des Versuches war bejahend; die negative Ladung fand statt und verschwand, als die Kathodenstrahlen durch einen Magnet abgelenkt wurden.

Daraus folgt, dass eine entsprechende Menge positiver Elektrizität sich irgendwo finden muss; thatsächlich war sie in der Nähe der Kathode vorhanden, wie durch eine ähnliche Anordnung (Aussenden von Kathodenstrahlen aus einem fest geschlossenen Cylinder) erwiesen wurde. Beide Elektrizitätsmengen waren annähernd gleich. Diese positive Elektrizität bewegt sich im entgegengesetzten Sinne, wie die negative der Kathodenstrahlen; bildet keine eigentlichen Strahlen, gehorcht aber in ihrer Bewegung dem Magnet, wie jene.

Insgesamt werden die Versuche so gedeutet, dass in der Nähe der Kathode durch den starken Potentialfall eine Elektrolyse des Gases unter Ionenbildung eintritt, und dass die beiden entgegengesetzten Elektrizitätsbewegungen durch die Bewegung dieser entgegengesetzt geladenen Ionen hervorgebracht werden.

W. O.

---

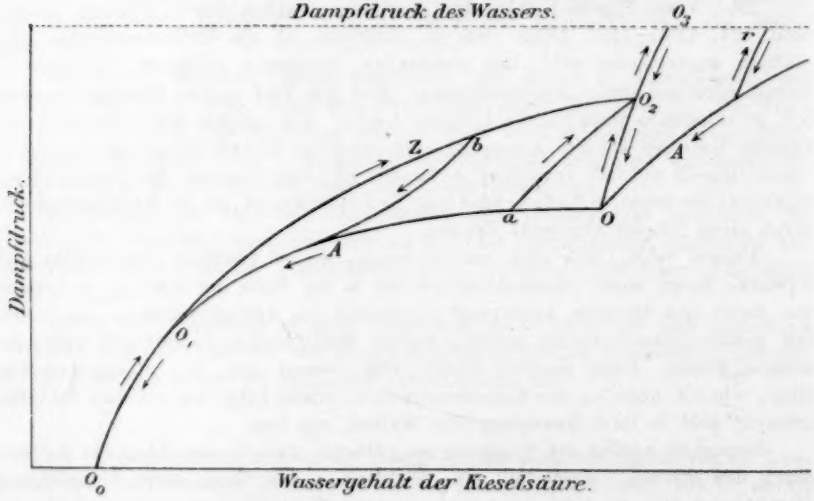
21. Die Absorption. Das Wasser in den Kolloïden, besonders in dem Gel der Kieselsäure von J. M. van Bemmelen (Ztschr. f. anorg. Chemie **18**, 233—356. 1896). Die sehr ausgedehnte Abhandlung hat die Verhältnisse zwischen

Wassergehalt und Dampfdruck amorpher Kieselsäure bei der Temperatur 15° zum Gegenstande. Wird Kieselsäure aus verdünnter Lösung gefällt, so dass sie zu einer durchscheinenden Gallerte erstarrt, so enthält sie nach dem Zerreiben, Auswaschen und Abtropfen 50 bis 100 Mol Wasser auf ein $Si\,O_2$ und hat noch die Fähigkeit, zu einer zusammenhängenden Masse zusammenzufliessen. Bei 30—40 H_2O lässt sich die Masse schneiden, bei 12 H_2O zu einem feuchten Pulver zerreiben, bei 6 H_2O erscheint das Pulver trocken; die Übergänge sind stetig. Hat man ohne Pulvern entwässert (was selbst für die Geschwindigkeit des Vorganges ohne wesentlichen Einfluss ist), so hat man bei 6 H_2O einen glasklaren Körper, der bei 1·5 bis 3 H_2O, je nach der Bereitung und dem Alter, bei weiterem Trocknen von einem Punkte aus trübe wird, erst blau opalisierend, dann weiss und glänzend, schliesslich kreideartig. Der Verf. nennt diese Erscheinung den Umschlag, sie ist dadurch gekennzeichnet, dass während desselben der Dampfdruck sehr wenig mehr vom Gehalt abhängt.

Trocknet man weiter, so gehen die gleichen Erscheinungen in umgekehrter Reihe vor sich: die Masse wird porzellanartig, dann blau opalisierend und schliesslich bei etwa 1 H_2O wieder glashell.

Diese Vorgänge lassen sich, wenigstens zum Teil, auch umkehren; die Masse nimmt in Räumen grösseren Dampfdruckes wieder Wasser auf, jedoch nach anderen Verhältnissen, als vorher.

Die Erscheinungen lassen sich am besten in der schematischen Zeichnung (siehe Figur) übersehen, welche die Beziehung zwischen dem Wassergehalt der



Kieselsäure und dem Dampfdruck darstellen. In der Figur sind die Kurven, welche einer Entwässerung entsprechen, mit dem Buchstaben A und mit nach dem Anfangspunkt hinlaufenden Pfeilspitzen bezeichnet; solche, welche eine Wasseraufnahme darstellen, mit Z und fortstrebenden Pfeilspitzen.

Wir beginnen mit einem frischen Niederschlag und entwässern ihn durch Einbringen in Exsikkatoren mit verschieden konzentrierter Schwefelsäure. Sein

Dampfdruck wird durch die ganz rechts beginnende Kurve A dargestellt. Dieser nimmt ab bis zum Punkt des „Umschlages“ O, wo die Masse sich trübt; dort setzt eine neue Kurve an, welche anfangs fast horizontal verläuft.

Dieser erste Teil bis O ist nicht umkehrbar. Unterbricht man die Entwässerung an einer Stelle und lässt die Masse wieder Wasser aufnehmen, so wächst der Dampfdruck viel schneller, als früher mit zunehmendem Wassergehalt, und man erhält z. B. die rechts oben gezeichnete Kurve r, welche umkehrbar ist, so lange man die Wiederentwässerung nicht weiter treibt, als bis zum Durchschnitt mit A. Jedem Punkt von AO entspricht eine solche r-Kurve.

Wird von O ab weiter entwässert, so geht die Masse durch die Umschlagsstadien bis zu einem Punkte O_1 und die Kurve bewegt sich stetig bis O_0 zum Dampfdruck Null. Wird die Masse nun wieder mit Wasserdampf in Berührung gebracht, so nimmt sie Wasser auf, und zwar zunächst mit demselben Verhältnis zwischen Dampfdruck und Wassergehalt. Der Teil der Kurve O_0O_1 ist also umkehrbar (nur ändert er sich sehr langsam, indem die Kieselsäure eine „sekuläre“ Änderung erfährt, die von den hier erörterten Verhältnissen unabhängig ist).

Wird die Masse weiter gewässert, so trennt sich die entsprechende Z-Kurve bei O_1 von der A-Kurve und geht stetig so weiter, dass jedem Wassergehalt ein grösserer Dampfdruck entspricht, als vorher. Bei einem Wassergehalt, der ein wenig grösser ist, als der des Umschlags beim Trocknen, erfolgt ein neuer Umschlag O_2, bei dem die Kurve wieder einen Knick hat und sich von O_2 nach O_3 bewegt. Auch bei der Wasseraufnahme liegt zwischen O_1 und O_2 eine Reihe von Zuständen, in denen die Masse opalartig und weiss wird, und umgekehrt; in O_1 und O_2 ist sie glasklar.

Der Kurventeil O_2O_3 nach dem rückläufigen Umschlag ist wieder umkehrbar und verhält sich ganz wie die früher beschriebene Kurve r. Trocknet man weiter, so geht der Stoff durch die Kurve O_2O nach dem ersten Umschlagpunkt O und von dort längs A nach O_1 und O_0; beim Wiedertrocknen wiederholen sich die Zustände $O_0O_1ZO_2$.

Der Verf. weist auf die Ähnlichkeit dieses Verlaufes mit den Hysteresiserscheinungen beim Magnetisieren von Eisen hin.

Unterbricht man die Entwässerung an irgend einem Punkte zwischen O und O_1 und wässert wieder, so entstehen Kurven wie bei aO_2. Sie enden alle in O_2.

Unterbricht man die Wässerung, z. B. in b_1 und entwässert wieder, so fällt die zugehörige Kurve bA schnell nach A ab und schliesst sich der ersten Entwässerungskurve an.

Aus diesen Verhältnissen folgt der interessante Schluss, dass es möglich ist, Wasserdampf aus einem Präparat mit geringerem Wassergehalt in ein solches mit höherem überdestillieren zu lassen. Jede Horizontale in der Figur schneidet die Kurven bei Stoffen gleichen Dampfdruckes; nimmt man nun eine im Zustande A befindliche Kieselsäure etwas links von diesem Schnittpunkte, und ein Präparat von der Kurve Z etwas rechts vom Schnittpunkt, so hat das erste bei grösserem Wassergehalt einen kleineren Dampfdruck, als das zweite, und es muss Wasser vom zweiten auf das erste überdestillieren. Der Verf. hat diesen Versuch angestellt und die Erscheinung wiederholt beobachten können.

Über diesen allgemeinen Typus lagern sich noch vielfältige andere Erscheinungen. So wurde der Einfluss der Bereitung auf den Umschlagpunkt, der Entwässerungsgeschwindigkeit, des Alters des Präparats, der Erhitzung untersucht;

hierüber ist die Abhandlung nachzusehen. Zu bemerken ist ferner, dass vielfach Verzögerungserscheinungen, der Überkaltung und Überhitzung entsprechend, zum Vorschein kamen. Ferner werden Beobachtungen über Kieselsäure-Gels mit anderen Flüssigkeiten, wie Alkohol, Schwefelsäure, Glycerin, ebenso Bemerkungen über Absorptionserscheinungen mitgeteilt.

Zum Schluss wird eine schon eingangs angedeutete Theorie der Erscheinungen gegeben, in welcher die gebräuchlichen Hilfsmittel der Anziehungen, Molekularkomplexe, Mizellen etc. Verwendung finden. Der Ref. muss gestehen, dass er sich durch diese nicht annähernd so gefördert gefühlt hat, wie durch die oben geschilderte Zusammenfassung des gediegen durchgearbeiteten Thatsachenkomplexes; eine rein energetische Darstellung desselben nebst den aus ihm zu ziehenden Schlüssen wäre hier gerade besonders wünschenswert gewesen. Dabei würden vermutlich auf Oberflächenenergie bezügliche Betrachtungen (die Gallerten lassen sich wohl am angemessensten als Stoffe mit überaus grosser Oberfläche, wie Schwämme, auffassen) am ehesten eine Zusammenfassung gestatten. *W. O.*

---

22. Der Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen. III von F. H. Loomis (Wied. Ann. **60**, 523—546. 1897, auch Phys. Review **4**, 273—296. 1897). Die früheren (**20**, 633) Versuche wurden fortgesetzt, und zwar zunächst auf Chorlithium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Zinntetrachlorid ausgedehnt. Für die drei ersten wurde in der Gegend von $^1/_{10}$-normal ein Minimum der molekularen Erniedrigung gefunden. Bei verdünnteren Lösungen bis 0·01-normal ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie. Mit dem Zinnchlorid kann der Verf. dagegen nicht zurecht kommen. Es lässt die Dissociationstheorie einen Zerfall in fünf Ionen $Sn + 4\,Cl$ erwarten; die Molekularerniedrigung ist indessen bedeutend grösser, 12.61 statt $5 \times 1{\cdot}89$ oder 9·45. Daher nimmt er an, dass in der wässerigen Lösung „kein $SnCl_4$ existiert, sondern dass dieses sofort die Eigenschaften einer Mischung von $SnCl_2$ und $2\,HCl$ in der Lösung annimmt". Und dass dieser von unglaublicher chemischer Unkenntnis zeugende Satz nicht etwa ein Druckfehler ist, geht aus den darauffolgenden Auseinandersetzungen hervor, in welchen er seine Pläne zur Prüfung dieser Annahme durch Mischung von Zinnchlorür- und Salzsäurelösungen darlegt.

Thatsächlich liegt die Sache so, dass, wie aus den Messungen von Löwenthal und Lenssen, von J. Thomsen u. a. hervorgeht, die wässerige Lösung des Zinnchlorids wesentlich Salzsäure neben colloïdaler Zinnsäure enthält. Die Gefrierpunktserniedrigung rührt also von den 4 Äquivalenten Salzsäure (gleich 8 Ionen) her, und der etwas zu kleine Wert deutet auf nicht vollständige Reaktion hin.

Die weiteren Messungen an Kalium- und Natriumhydroxyd, Salpetersäure und Natriumsilikat weichen stark von den Werten ab, welche die Dissociationstheorie fordert; indessen ist der Verf. selbst nicht geneigt, auf diese Ergebnisse grosses Gewicht zu legen.

Weiter wurden Phosphorsäure und einige Phosphate untersucht. Erstere gab unter der Annahme, dass die Dissociation nach H und H_2PO_4 erfolgt (die schon lange gemacht und motiviert worden ist), eine gute Übereinstimmung. Ebenso sind die für das Monokalium- und Dinatriumphosphat angestellten Erörterungen richtig, wenn auch nicht neu. Die vom Verf. vermissten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze, wie des Trinatriumphosphats, sind von Walden (diese Ztschr. **1**, 529

und Lehrb. II, 738 u. 747) angestellt worden. Die zu grossen Werte beim Trinatriumsalz rühren von Hydrolyse her, d. h. es hat sich ein Teil der Ionen PO_4''' mit Wasser zu HPO_4'' und HO' umgesetzt, wodurch die Ionenzahl vermehrt worden ist. Auch hier hätte der Verf. einen Chemiker zu Rate ziehen sollen.

Schliesslich wurden Essig-, Bernstein-, Wein-, Oxal- und Citronensäure untersucht. Für die drei ersten ergab sich eine vortreffliche Übereinstimmung. Oxalsäure kann wegen der Stufendissociation nicht wohl berechnet werden. Die für Citronensäure vermissten Leitfähigkeitsmessungen finden sich gleichfalls bei Walden (Zeitschr. **10,** 568) vor. *W. O.*

---

23. Über die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen einiger Salze von E. Goldstein (Wied. Ann. **60,** 491—499. 1895). Der Verf. hatte früher gefunden, dass Alkalichloride, die den Kathodenstrahlen im leeren Raume ausgesetzt werden, auffällige Färbungen annehmen, gelbbraun bei Chlornatrium, violett bei Chlorkalium u. s. w. Es wird weiter mitgeteilt, dass diese Stoffe ungewöhnlich lichtempfindlich sind und sich schon in zerstreutem Tageslicht schnell ver- und entfärben. Die von Wiedemann und Schmidt (**18,** 536) geäusserte Ansicht, dass es sich um Subchloride handelt, vermag der Verf. nicht zu teilen.

W. O.

---

24. Über die Absorption des Lichtes durch Mittel, die Drehvermögen besitzen von E. Carvallo (Compt. rend. **122,** 985—988. 1896). Der Verf. weist darauf hin, dass die von Cotton (**21,** 158) beobachteten Erscheinungen sich aus einer von ihm (Ann. chim. phys. Mai 1892) gegebenen Theorie ableiten lassen.

W. O.

---

25. Über die von phosphoreszierenden Körpern ausgehenden Strahlen von H. Becquerel (Compt. rend. **122,** 420—421. 1896). Nachdem Ch. Henry gezeigt hatte, dass phosphoreszierendes Zinksulfid die Intensität der durchgehenden Röntgenstrahlen vermehrt, und Niewenglowski, dass das Licht von käuflichem phosphoreszierenden Calciumsulfid durch opake Körper hindurchgehen kann, berichtet der Verf., dass insbesondere Uranverbindungen die Eigenschaft haben, Strahlen auszusenden, welche nach dem Durchgang durch opake Körper die photographische Platte beeinflussen. Es wurde eine solche in doppeltes schwarzes Papier gewickelt, mit einem Schirm von Kalium-Uraniumsulfat teilweise bedeckt, unter den eine ausgeschnittene Metallschablone gelegt war, und das ganze einige Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dem Entwicklen zeigte sich die Stelle des Uranschirmes geschwärzt, und das zwischengelegte Metall hatte sich weiss abgebildet. Eine zwischenliegende Glasscheibe ändert nichts, so dass es sich nicht um Dämpfe handeln kann, die vom Uransalz ausgesendet werden.

In einer folgenden Mitteilung (Compt. rend. **122,** 501—503. 1896) werden die Beobachtungen dahin erweitert, dass das Sonnenlicht zur Hervorbringung der Schwärzung nicht nötig ist. Der Verf. hatte einige Versuche vorbereitet, sie aber wegen ungenügenden Sonnenscheines nicht zu Ende belichten können, sondern im Dunklen aufbewahrt. Trotzdem erschien, als die Platte nach einigen Tagen entwickelt wurde, ein sehr starkes Bild der auf dem Kassettendeckel befestigten Krystalle des Uransalzes.

Alsdann wurden die Versuche derart angestellt, dass in der Dunkelkammer Krystalle des Salzes teils unmittelbar, teils unter Zwischenlegung von Glimmer, Glas oder Aluminium auf eine Bromsilbergelatineplatte gelegt wurden: es entstanden nach fünf Stunden Eindrücke, die sich gut entwickeln liessen. Glas und Glimmer hatten die Wirkung sehr wenig gehemmt, Aluminium mehr.

Es kann sich hier nicht um die Wirkungen des Phosphoreszenzlichtes handeln, denn dieses verschwindet beim Uransalze in 0·01 Sekunde. Vielmehr sind es Strahlen, die Ähnlichkeit mit denen von Röntgen haben und während längerer Zeit von den Salzen ausgesendet werden.

Mit diesen haben die Uranstrahlen (Becquerel, Compt. rend. **122**, 559—564. 1896) weiter die Ähnlichkeit, dass sie elektrisierte Körper entladen. Sie unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie reflektiert und gebrochen werden können. Verschiedene Uransalze wirken in annähernd derselben Weise; noch stärkere Wirkungen wurden durch blau- und violettleuchtendes Schwefelcalcium erhalten, dagegen keine mit gelbleuchtendem. Die beobachteten Bilder beweisen das Auftreten von Brechung und totaler Reflexion der ausgesandten Strahlen in dem Glase der einschliessenden Röhren.

Weiter (Compt. rend. **122**, 689—694. 1896) wurde ermittelt, dass die Durchlässigkeit verschiedener Stoffe für die Uranstrahlen der für die Röntgenstrahlen zwar ähnlich, aber doch deutlich verschieden ist; die Messungen lassen sich am leichtesten mittels der Entladung eines Elektroskops nach Hurmucescu machen. Damit ergab sich gleichzeitig, dass vor kurzem belichtetes Uransalz und längere Zeit in der Dunkelheit aufbewahrtes nur wenig verschiedene Wirkung zeigten; das Verhältnis war 23·08 : 20·69.

Die Beständigkeit der Wirkungen geht aus dem folgenden Versuch hervor. Krystallwasserhaltiges Uranylnitrat wurde in seinem Krystallwasser geschmolzen; die Flüssigkeit besitzt weder Phosphoreszenz, noch Fluoreszenz. Unter sorgfältigem Ausschluss des Lichtes liess man die Flüssigkeit erstarren und prüfte sie auf die photographische Wirkung: diese war fast gleich stark, wie beim vorher belichtet gewesenen Salze. Hier hatte also das Salz die Strahlen ausgesendet, obwohl es seit seiner Entstehung in fester Gestalt keinen Augenblick belichtet gewesen war. Die Erscheinung hat somit mit der Phosphoreszenz nur wenig zu thun, indem sie zwar durch das Licht etwas verstärkt, nicht aber bedingt wird.

Was die Absorption der Strahlen durch verschiedene Stoffe anlangt, so ergab sich bei Dicken von 2 mm, dass Wasser fast durchsichtig ist, ebenso die meisten Salzlösungen, auch die von Metallen und insbesondere von Urannitrat. Aluminium ist in dieser Dicke wenig durchscheinend, noch weniger Zinn; noch stärker absorbiert Kobaltglas, während rotes Kupferglas und Uranglas weniger absorbieren, als die Metalle.

Mit Krystallen wurden noch keine sehr bestimmten Ergebnisse erhalten, nur fand sich Quarz absorbierend, Schwefel durchsichtig. Luft absorbiert auch etwas.

Während die Uransalze die neuen Strahlen mit grosser Ausdauer hergaben, verloren die obengenannten phosphoreszierenden Stoffe ihre Fähigkeit bald und erhielten sie auch durch neue Belichtung nicht wieder.

Von den Röntgenstrahlen unterscheiden sich die Uranstrahlen ausser durch ihre Brechbarkeit noch durch ihre verschiedene Absorbierbarkeit durch dieselben Stoffe. Da gleichzeitig (Compt. rend. **122**, 762—767. 1896) sich ergab, dass die Uranstrahlen nicht einheitlich sind, indem die Absorption durch Schirme von ver-

schiedener Dicke gleichen Stoffes nicht nach dem einfachen Gesetze erfolgte, sondern der dickere Schirm relativ zu wenig absorbierte, so hat die Angabe der Unterschiede kein Interesse.

Ebenso wie die Uranylsalze wirken die Uranosalze, die nicht fluoreszieren. Auch eine Lösung von Uranylnitrat sendet die Strahlen aus.

Am kräftigsten wirkt (Compt. rend. **122**, 1086—1088. 1896) metallisches Uranium, und zwar sowohl pulverförmiges des Handels, wie geschmolzenes von Moissan erhaltenes. Die Wirkung ist etwa viermal grösser, als die der Salze, sowohl auf die photographische Platte, wie auf das Elektroskop. *W. O.*

---

26. Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution organischer Stoffe und ihrer Oxydationsfähigkeit unter dem Einflusse der Laccase von G. Bertrand (Compt. rend. **112**, 1132—1134. 1896). Aus dem Safte des Lackbaumes hat der Verf. ein Laccase genanntes Ferment abgeschieden, welches die Eigenschaft hat, die Oxydation gewisser Stoffe durch den freien Sauerstoff sehr zu beschleunigen. Die Wirkung macht sich gegen aromatische Verbindungen, zumal Phenole, geltend, und es zeigen sich dabei Unterschiede, die ganz denen entsprechen, welche man für die reduzierende Wirkung eben derselben Stoffe bei ihrer Anwendung als photographische Entwickler beobachtet hat. So nahmen einprozentige Lösungen der drei Dioxybenzole folgende Mengen Sauerstoff auf:

Hydrochinon	32·0	1·7 in 4 Stunden
Brenzkatechin	17.4	2·8 „ 4 „
Resorcin	0·6	0·0 „ 15 „

In zweiter Reihe stehen die Volume Kohlensäure, die gleichzeitig von den Lösungen abgegeben wurden.

Phloroglucin wird nicht oxydiert, dagegen sehr leicht Pyrogallol und Gallussäure. Paraamidophenol wird oxydiert, Metaamidophenol dagegen nicht; ebenso verhalten sich *p*- und *m*-Phenylendiamin. Die Monophenole und Monoamidverbindungen werden nicht oxydiert, und die Oxydierbarkeit wird wie die Anwendbarkeit als photographischer Entwickler durch die Anwesenheit mehrerer Hydroxyl- oder Amidgruppen in der Ortho- oder Parastellung bedingt. *W. O.*

---

27. Über eine neue Oxydase, oder ein oxydierendes lösliches Ferment organischen Ursprunges von G. Bertrand (Compt. rend. **122**, 1215—1217. 1896). Die bekannte Erscheinung, dass der Saft der Zuckerrüben, der Kartoffeln, gewisser Pilze (Russula nigricans) u. s. w. an der Luft schwarz wird, rührt von der Oxydation des vorhandenen Tyrosins her, welche durch ein oxydierendes Ferment vermittelt wird, das sich besonders reichlich aus Pilzen, insbesondere der Familie Russula ausziehen lässt. Das Ferment ist von der Laccase (s. o.) verschieden, und der Verf. schlägt vor, solche oxydierende Fermente allgemein Oxydasen zu nennen. *W. O.*

---

28. Messung der Esterifizierungswärme durch die Einwirkung von Säurechlorid auf Natriumalkoholat von J. Cavalier (Compt. rend. **122**, 1486—1488. 1896). Die Auflösung von Natrium in 12 Mol Alkohol entwickelt 428·8 *K*. Lässt man 1 Mol Phosphoroxychlorid auf 3 Mol gelöstes Natrium wirken, so bildet sich

der neutrale Phosphorsäureester und 3 $NaCl$, das sich ausscheidet; dabei werden 1098 K entwickelt. Schliesslich ist die Lösungswärme des Triäthylphosphats in überschüssigem Alkohol gleich $-2\,K$. Daraus berechnet der Verf., dass die Bildung von Phosphorsäureester aus krystallisierter Phosphorsäure und Alkohol unter Abscheidung von flüssigem Wasser eine Reaktionswärme von $-94\,K$ geben würde. *W. O.*

---

29. Acetal und Monochloracetal von P. Rivals (Compt. rend. **122,** 1488—1489. 1896). Die Verbrennungswärme des Acetals ergab sich in der Bombe zu 9207 K bei konstantem Volum und 923·2 bei konstantem Druck. Für Monochloracetal aus Bichloräther und Natriumalkoholat ergab sich 8883, bez. 8897 K. Daraus berechnet sich, dass die Umwandlung des Monochloraldehyds in das entsprechende Acetal dieselbe Wärmemenge entwickelt, wie die des gewöhnlichen Aldehyds in gewöhnliches Acetal. *W. O.*

---

30. Über die Äthylester der Chloressigsäuren von P. Rivals (Compt. rend. **122,** 1489—1491. 1896). Die Verbrennungswärmen wurden gefunden:

Monochloressigester	4935·6	4938·5 K
Dichloressigester	4633·1	4633·1

Trichloressigester liess sich nicht gut verbrennen; es wurde 4442·8 K für konstantes Volum gefunden, doch hält der Verf. das Ergebnis für nicht sicher.

Die Esterifizierungswärmen berechnen sich aus den Angaben und für Trichloressigsäure aus der Einwirkung des Chlorids auf den Alkohol (über welche die Einzelheiten nicht mitgeteilt sind) zu $+30$, -24 und $+44\,K$. Sie sind also nicht gleich. (Ebenso unregelmässig verhalten sich bekanntlich die drei Säuren bezüglich des Brechungsvermögens. Ref.) *W. O.*

---

31. Thermische Untersuchungen über die Verbindungen des Urans von J. Aloy (Compt. rend. **122,** 1541—1543. 1896). Folgende Lösungswärmen sind gegeben:

Nitrat mit $3\,H_2O$	$-37\,K$
Sulfat mit $3\,H_2O$	$+51$
Chlorid mit $1\,H_2O$	$+60{\cdot}5$
Chromat mit $5{\cdot}5\,H_2O$	-63
Acetat mit $2\,H_2O$	-43
Kaliumdoppelchlorid mit $2\,H_2O$	$+20$
Ammoniumdoppelacetat mit $6\,H_2O$	-38

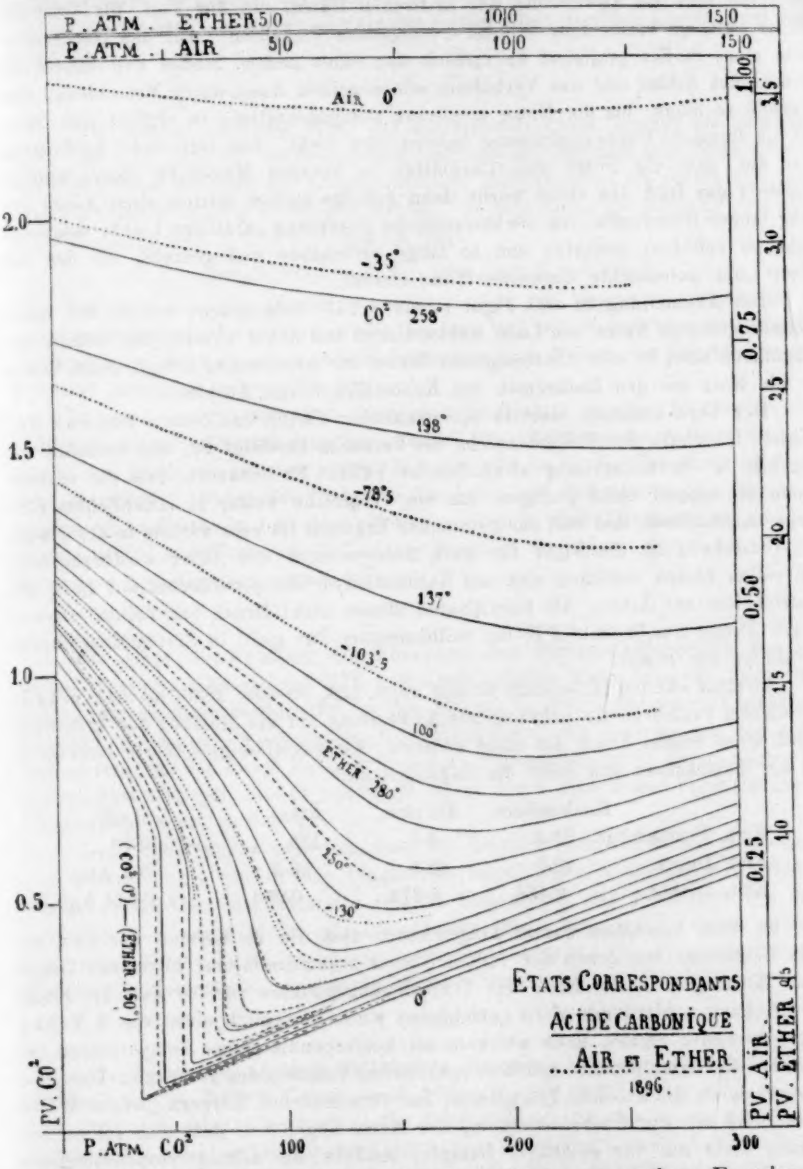
Uranylhydroxyd wurde nach zwei Methoden (Malaguti und Berzelius) hergestellt und gleich befunden; die Lösungswärme des Hydrats in verschiedenen Säuren war:

Salzsäure	84 K
Bromwasserstoffsäure	88
Salpetersäure	84
Schwefelsäure	95
Essigsäure	75

Die Lösungen enthielten ein Äquivalent in zwei Liter. Die Zahlen nähern sich den für Chrom- und Eisenoxyd gefundenen. *W. O.*

---

32. Bestätigung des Gesamtgesetzes der korrespondierenden Zustände von E. H. Amagat (Compt. rend. **123**, 30—35. 1896). In seiner Gesamtheit lässt



sich das Gesetz der korrespondierenden Zustände so aussprechen: Es seien die Isothermen verschiedener Stoffe in Druck und Volum gezeichnet; nimmt man als Einheiten dieser und der Temperatur die kritischen Werte, so müssen die ver-

schiedenen Stoffe Isothermennetze geben, die so zwischen- und übereinander fallen, als gehörten sie einem und demselben Stoffe an.

Um nun die Anwendung der kritischen Daten, die der Verf. für sehr unsicher hält, zu vermeiden, benutzt er folgendes Verfahren. Auf das Isothermennetz eines Stoffes projiziert er optisch das eines andern Stoffes und ändert die Grösse des Bildes und das Verhältnis seiner beiden Axen durch Verschieben und Drehen so lange, bis die Netze möglichst zusammenfallen; es ergiebt sich dann, ob die fragliche Übereinstimmung besteht oder nicht. Die technische Ausführung war die, dass die Netze aus Glasplatten in kleinem Massstabe photographiert wurden; das Bild des einen wurde dann auf das andere mittels einer Linse von sehr langer Brennweite (um die theoretische Forderung parallelen Lichts möglichst nahe zu erfüllen) geworfen und so lange verschoben und gedreht, bis das mit einer Lupe untersuchte Zusammenfallen eintrat.

Der Abhandlung ist eine Figur (siehe S. 177) beigegeben, welche die übereinandergelegten Netze von Luft, Kohlendioxyd und Äther enthält, und welche das Zusammenfallen in sehr überzeugender Weise zur Anschauung bringt. Noch besser ist ein Netz aus den Isothermen von Kohlendioxyd und Äthylen.

Der Verf. schliesst, dass in den genannten Fällen das Gesetz von van der Waals innerhalb des Fehlerbereichs der Versuche bestätigt ist, und ermahnt zur Vorsicht in der Beurteilung abweichender Fälle. Er bedauert, dass die vorhandenen Messungen nicht genügen, um die Vergleiche weiter in erheblichem Umfange auszudehnen, und hält das gewonnene Ergebnis für sehr wichtig in der Frage.

Umstehend ist die Figur für Luft, Kohlendioxyd und Äther wiedergegeben; die vollen Linien beziehen sich auf Kohlendioxyd, die punktierten auf Luft, die gestrichelten auf Äther. Als Koordinaten dienen nicht Druck und Volum, sondern Druck P und das Produkt PV; ein vollkommenes Gas giebt in diesen Koordinaten Parallelen zur P-Axe.

In einer zweiten Mitteilung (Compt. rend. **123,** 83—86. 1896) macht Amagat von diesem Verfahren die naheliegende Anwendung auf die Messung der kritischen Daten eines Stoffes durch die eines anderen. Als zuverlässigste Werte benutzt er die der Kohlensäure und leitet die folgenden ab:

	Kohlensäure	Äthylen	Äther	Luft
Krit. Temperatur	31·35	8·8	195	— 140·7°
Krit. Druck	72·9	48·5	36·5	35·9 Atm.
Krit. Dichte	0·464	0·212	0·253	0·344 kg/Liter

Es wird besonders darauf hingewiesen, dass die Isothermen der Luft als eines Gemisches mit denen der reinen Körper zusammenfalleu; allerdings liegen keine Messungen in der Nähe des Verflüssigungspunktes vor, so dass die Frage der Mischungen hierdurch nicht entschieden wird. Bezüglich eines von S. Young ausgesprochenen Satzes, nach welchem bei korrespondierenden Temperaturen die Produkte des Dampfdruckes mit dem spezifischen Volumen des gesättigten Dampfes, dividiert durch die absolute Temperatur, bei verschiedenen Körpern gleiche Werte geben, wird aus der Übereinstimmung der Netze abgeleitet, dass eine solche Beziehung nicht nur für gesättigte Dämpfe, sondern für alle korrespondierenden Zustände gelten muss. Es seien die korrespondierenden Isothermen zweier Stoffe in p und (pv) gegeben und auf ihnen je zwei korrespondierende Punkte AB und $A'B'$ gegeben, deren Ordinaten p_A, $(pv)_A$; p_B, $(pv)_B$; $p_{A'}$, $(pv)_{A'}$; $p_{B'}$, $(pv)_{B'}$ sind,

so kann man nach jenem Gesetz der Übereinstimmung durch Multiplikation der Koordinaten mit bestimmten Faktoren immer die vier Punkte zum Zusammenfallen bringen; es müssen mit anderen Worten die Ordinaten und Abscissen der beiden Isothermen für korrespondierende Isothermen einander proportional sein. Somit ist

$$\frac{(pv)_A}{(pv)_{A'}} = \frac{(pv)_B}{(pv)_{B'}}.$$

„Nun können nach der Wahl der korrespondierenden Drucke die Ordinaten $(pv)_A$ und $(pv)_B$ als der ursprünglichen Ordinate superponiert angesehen werden; übrigens können während des Zusammenfallens die Ordinaten als einem und demselben Körper angehörig betrachtet werden; sie sind daher proportional den absoluten Temperaturen T und T'. Daraus folgt

$$(pv)_B / (pv)_{B'} = T/T' \quad \text{oder} \quad pv/T = \text{konst.}“$$

Der Verf. schliesst hieraus, dass das Gesetz von Young nicht nur auf die gesättigten Dämpfe Anwendung findet, sondern auf irgend welche entsprechenden Zustände, und dass zu seiner Ableitung ausser dem Gesetz der Übereinstimmung keinerlei Annahme erforderlich ist.

Indessen scheint dem Ref. doch eine Unklarheit in dem Ausdrucke übrig geblieben zu sein. Nimmt man das „konst.“ der Gleichung im strikten Sinne, so würde der Ausdruck offenbar sagen, dass für alle Stoffe das Gasgesetz gültig ist. Die „Konstante“ ist in der That eine Funktion der Temperatur, die für korrespondierende Zustände bei allen Stoffen identisch wird. Darnach ist auch der oben wörtlich angeführte zweite Teil des Beweises zu ändern, der in der Originalform dem Ref. unzulässig erscheint. *W. O.*

---

33. Über die Prüfung des Theorems der korrespondierenden Zustände von C. Raveau (Compt rend. **123,** 100—101. 1896). Wenn man die Isothermennetze verschiedener Stoffe statt in den Grössen p und v in deren Logarithmen darstellt, so gehen die konstanten Koëffizienten, die das eine auf das andere reduzieren (vgl. das vorige Ref.), in konstante Addenden über. Dann können also die zu verschiedenen Stoffen gehörigen Netze durch eine blosse Verschiebung zur Deckung gebracht werden.

Dazu wird weiter bemerkt, dass die Empfindlichkeit dieses Verfahrens an den verschiedenen Stellen des Diagramms verschieden ist (wogegen indessen zu bemerken ist, dass viel mehr die relative Genauigkeit der Messungen von Druck und Volum konstant bleibt, als die absolute, Ref.), und dass es daher nötig ist, die verschiedenen Teile des Netzes in verschiedenem Massstabe auszuführen. Die Verschiebungskonstante muss natürlich dabei relativ die gleiche bleiben.

W. O.

---

34. Über ein absolut astatisches Galvanometer von grosser Empfindlichkeit von A. Broca (Compt. rend. **123,** 101—104. 1896). Von P. Weiss war (**19,** 380) als astatisches System für Galvanometer die Benutzung zweier nahestehender senkrechter Magnete mit verwendeten Polen angegeben worden, um deren Polenden je eine Spule gelegt war. Der Verf. empfiehlt an Stelle solcher Systeme, deren Nachteile er entwickelt, zwei Magnete mit je einem Folgepunkt in der Mitte. Beide Folgepunkte sind entgegengesetzt, folglich auch die Magne-

tismen an den Endpaaren. Da jeder einzelne Magnet für sich astatisch ist, lässt sich sehr vollständige Astasie erzielen. Dazu hat das System die Eigenschaft, dass es auch gegen ein linear veränderliches Feld, nicht nur gegen ein konstantes, unempfindlich ist, wie der Verf. an einer entsprechenden Rechnung zeigt.

Das Galvanometer kann mit einer mittleren Spule, mit zwei äusseren und schliesslich mit drei Spulen gebaut werden; die Rechnung ergiebt, dass man durch drei Spulen nicht viel über eine gewinnt, während zwei weniger vorteilhaft sind; es ist also eine vorzuziehen.

Die Richtung wird dem System durch zwei sehr kleine, in der Nähe angebrachte Magnete gegeben, über deren Anordnung die Mitteilung nachzusehen ist.

W. O.

---

35. Über die Schmelzbarkeit der Metalllegierungen von H. Gautier (Compt. rend. **123,** 109—112. 1896). Der Verf. benutzt in bekannter Weise die Schmelzpunktskurven der Metallgemische zur Erkennung von Verbindungen, analog den Doppelsalzen, und findet folgende Zusammensetzungen: Ni_3Sn_2, $SnAl$ oder Sn_2Al_3, Ag_2Al und $SbAl$. Die Antimon-Aluminiumverbindung schmilzt höher als das Aluminium; dies ist schon für andere Aluminiumlegierungen beobachtet worden. Die Antimon-Aluminiumverbindung zerfällt an der Luft in ein Pulver, vielleicht durch Oxydation.

Der Schmelzpunkt des Antimons liegt nicht, wie man ihn angegeben findet, bei 430°, sondern bei 632°. *W. O.*

---

36. Untersuchungen über die Doppelcyanüre von R. Varet (Compt. rend. **123,** 118—119. 1896). Cyansilber entwickelt mit den verschiedenen Cyaniden der Alkalimetalle und der alkalischen Erden die gleiche Wärmemenge; bei einer Verdünnung von 10 Liter wurde für je zwei Äquivalente beobachtet: $K = 130{\cdot}0$, $Na = 131{\cdot}2$, $Ba = 128{\cdot}8$, $Sr = 132{\cdot}0$, $Ca = 138{\cdot}0$. Wird die Menge des löslichen Cyanids verdoppelt, so nimmt die Wärmeentwicklung ein wenig zu; bei der Verdünnung von 12 Liter auf ein Äquivalent waren die Zahlen 144, 143, 143, 146, $146{\cdot}4\,K$; sie gelten gleichfalls für $2\,AgCN$. Grössere Konzentration vergrössert gleichfalls die Werte etwas, 3 Liter auf ein Äquivalent ergab 161, 160, 162, 164 (*Ca* ist nicht untersucht).

Ebenso verhält sich Nickelcyanür; die Wärmetönung ist für $Ni(CN)_2 + 2KCN$ $124\,K$, für *Na* 123, *Ba* 124, *Sr* $126\,K$.

Die Ergebnisse liessen sich vom Standpunkte der Dissociationstheorie auf Grund der Thatsache voraussehen, dass sowohl die Silber- wie die Nickelverbindungen komplex sind. *W. O.*

---

37. Über die Metalllegierungen von H. Gautier (Compt. rend. **123,** 172—174. 1896). Als einen weiteren Fall, der bei Legierungen vorkommen mag, erwähnt der Verf. den, dass die Bestandteile eine Verbindung bilden können, die mit einem derselben isomorph ist, und führt die unerwarteten mit Zink, Kadmium und Zinn gegen Silber erhaltenen Schmelzpunkte darauf zurück. Kadmium-Silber giebt eine schwach gekrümmte, fast gerade Verbindungslinie zwischen beiden Endwerten, Zink und Zinn-Silber zeigen bei ähnlichem allgemeinem Verlauf auffallende kleinere Ecken. Antimon und Silber bilden ein blosses Gemenge, Kupfer-Nickel deutet auf eine Verbindung $CuNi$ hin. *W. O.*

---

38. Über die Sauerstoffsalze des Quecksilbers von R. Varet (Compt. rend. **123**, 174—176. 1896). Der Verf. weist darauf hin, dass, während die Halogenverbindungen nicht dem Gesetz von Andrews der thermischen Moduln folgen, dies bei den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers allerdings der Fall ist. Beachtet man, dass diese das Quecksilber im gewöhnlichen Ionenzustande enthalten, während die Halogenverbindungen äusserst schwach dissociiert sind, so erscheint dieser Schluss selbstverständlich. Die Verhältnisse sind hier längst klar gestellt (vgl. Lehrb. d. Allg. Ch., 2. Aufl., II, 330 ff.) *W. O.*

---

39. Über die Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter wässeriger Lösungen von A. Ponsot (Compt. rend. **123**, 189—192. 1896). Polemische Bemerkungen gegen Raoult, welcher antwortet (ib. **123**, 475—478. 1896). Ponsot erwidert (ib. **123**, 557), ebenso Raoult (ib. **123**, 631). *W. O.*

---

40. Über die Dichten und die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0° und 100° der Legierungen des Eisens mit Antimon von J. Laborde (Compt. rend. **113**, 227—228. 1896). Das spezifische Gewicht der Legierungen ist bedeutend grösser, als das nach der Mischungsregel berechnete, es findet also starke Verdichtung statt. Die Legierung mit 39 % Eisen fällt aus der Reihe der anderen heraus. Auch die spezifischen Wärmen sind grösser als die berechneten, und der Verf. findet auch hier für die Legierung mit 39 % entsprechend einer Zusammensetzung Fe_3Sb_4 einen besonderen Punkt. *W. O.*

---

41. Über das Verhältnis C/c bei den Gasen von G. Maneuvrier und J. Fournier (Compt. rend. **123**, 228—230. 1896). In Weiterführung der früheren Untersuchung des einen (**19**, 184) teilen die Verf. mit, dass es ihnen gelungen ist, die Messungen für sehr kleine Druckunterschiede auszuführen, so dass sie den Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen mit Sicherheit bis auf den Druck Null extrapolieren konnten. Dabei wurde folgendes erhalten:

Der Wert für Luft bleibt immer unter 1·40 und hat die Grenze 1·395. Er stellt eine sehr schwach geneigte Gerade dar, wenn man ihn als Funktion der Volumänderung dv aufträgt.

Kohlensäure giebt gleichfalls eine schwach geneigte Gerade mit dem Grenzwert 1·298.

Wasserstoff ist anfangs parallel der Axe der dv; verlängert man diese Gerade bis zur Axe, so kommt 1·380. Bei sehr kleinen dv krümmt sich indessen die Kurve und schneidet die Axe bei 1·417. Indessen sind die Verf. geneigt, diese Krümmung einem Versuchsfehler zuzuschreiben, der bei der guten Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffes besonders zu befürchten ist. *W. O.*

---

42. Untersuchungen über die Abhängigkeit zwischen der Ausstrahlung eines Körpers und der Natur des umgebenden Mittels von Smoluchowski de Smolan (Compt. rend. **123**, 230—233. 1896). Clausius hat bekanntlich gefunden, dass das Emissionsvermögen eines Körpers mit der Natur des Mittels proportional dem Quadrat des Brechungsvermögens sich ändern muss, widrigenfalls der zweite

Hauptsatz ungültig wäre. Eine Untersuchung von Quintus Icilius (Pogg. Ann. 127) hatte ein einigermassen zweifelhaftes Resultat ergeben, und der Verf. hat unternommen, die Beziehung experimentell in einem unzweideutigen Falle zu prüfen.

Dazu diente ein Apparat aus zwei auf konstantem Temperaturunterschied erhaltenen schwarzen Platten, zwischen denen eine dritte eingeschaltet wurde, die auf einer Seite geschwärzt, auf der anderen metallisch blank war. Die Temperatur dieser Platte hängt vom Emissionsvermögen der Endplatten ab; die Mitteilung enthält die Skizze der in Betracht kommenden Theorie. Aus den Messungen, die einmal in Luft und das andere mal in Schwefelkohlenstoff angestellt wurden, ergab sich das Verhältnis beider Emissionen zu 2·5454, dessen Quadratwurzel 1·595 ist. Der auf Wellen von 10 μ nach Messungen von Rubens extrapolierte Brechungskoëffizient des Schwefelkohlenstoffes ist 1·523, und die Beziehung ist somit im wesentlichen bestätigt. *W. O.*

---

43. Über die Lösung der Trichloressigsäure von P. Rivals (Compt. rend. **123**, 240—242. 1896). Dem Verf. ist aufgefallen, dass die Neutralisationswärme der Trichloressigsäure in ungewöhnlichem Masse mit der Verdünnung wechselt; dies liegt nicht an einer Verdünnungswärme des entstandenen Salzes, sondern an der der freien Säure, die ungewöhnlich gross ist. Der Verf. giebt für diese den Ausdruck $Qv = 3{\cdot}6\left(1 - \frac{2}{5\sqrt[3]{v}} - \frac{1}{5\sqrt[3]{v^2}}\right)$, aus dem man die gesuchte Verdünnungswärme vom Volum v_1 und v_2 erhält, wenn man die beiden v-Werte in die Formel setzt und die Differenz nimmt.

Als Ursache dieser Erscheinung erkennt der Verf. ganz richtig die grosse Veränderlichkeit des Dissociationszustandes in dem untersuchten Gebiete, und nimmt sich vor, die Gültigkeit der vom Ref. gegebenen Dissociationsformel in diesem Falle zu prüfen. Auch hat er sich überzeugt, dass durch den Zusatz von Salzsäure die Dissociation der Trichloressigsäure zurückgedrängt wird. *W. O.*

---

44. Über die Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Äther in der Kälte bei Gegenwart von Wasser von Berthelot und André (Compt. rend. **123**, 344—349. 1896). Der Teilungskoëffizient zwischen Äther und verdünnter wässeriger Lösung von Phosphorsäure ist sehr klein, etwa 1:2800. Bringt man dagegen reine Phosphorsäure mit Äther zusammen, so löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung reichlich auf, und auf Zusatz geringer Wassermengen scheidet sich eine Ätherschicht ab, die sehr reich an Phosphorsäure ist. Setzt man mehr Wasser zu, so wird der Säuregehalt in Äther schnell kleiner.

Die Verf. betrachten die entstandenen Lösungen als lockere Verbindungen zwischen Äther, Phosphorsäure und Wasser. Richtiger wäre der Fall wohl so aufzufassen, dass die nichtdissociierte Phosphorsäure in Äther sehr leicht löslich ist und einen verhältnismässig grossen Teilungskoëffizienten hat, während das in wässeriger Lösung entstehende einwertige Ion H_2PO_4 einen ungemein kleinen Teilungskoëffizienten besitzt. Durch den erstgenannten Umstand wird auch der Äther viel löslicher in konzentrierter Phosphorsäure, als in reinem Wasser.

W. O.

---

45. Über die Elektrolyse der fetten Säuren von J. Hamonet (Compt. rend. **123**, 252—254. 1896). Vorläufige Mitteilung einer über den Gegenstand begonnenen Arbeit, in der auf die Mannigfaltigkeit der möglichen Erscheinungen hingewiesen wird. *W. O.*

46. Über die spezifische Wärme des Schwefels im zähen Zustande von J. Dussy (Compt. rend. **123**, 305—308. 1896). Der Schwefel wurde in einem Luftbade auf eine gegebene höhere Temperatur erwärmt und in das Kalorimeter gebracht. Zur Vermeidung der Bildung von unlöslichem Schwefel befand sich im Kalorimeter eine kleine Luftkammer, in der der Schwefel erst bis unter 157° abgekühlt wurde; hernach wurde das Gefäss zerbrochen und der Schwefel mit dem Wasser des Kalorimeters vermengt. Es wurde gefunden:

Temperaturen	mittlere spez. Wärme
160—201	0·279
160—233	0·300
160—264	0·300
201—233	0·331
233—264	0·324

Bei 230° scheint eine Änderung im Verlauf der spezifischen Wärme vorhanden zu sein.

Wenn der zwischen 157° und 175° erhitzte Schwefel plötzlich abgekühlt wird, so erhält man den Schwefel in einer bisher noch nicht erwähnten Form, von ausgesprochen glasartiger Beschaffenheit. Der Verf. stellt diesen Zustand dem des glasartigen Selens an die Seite. *W. O.*

47. Untersuchungen über die Cyansäure von M. Berthelot (Compt. rend. **123**, 337—341. 1896). Um die Neutralisationswärme der Cyansäure zu erfahren, versetzte der Verf. eine Lösung von Kaliumcyanat mit einer äquivalenten Menge Essigsäure, wobei 10·5 *K* entwickelt wurden. Unter der Annahme einer vollständigen Verdrängung ergiebt sich hieraus die Neutralisationswärme mit Kali zu 122·5 *K*. Die mit Ammoniak lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit mittels der bekannten Differenz zwischen der Neutralisationswärme der Kali- und der Ammoniaksalze auf 107 *K* schätzen. Hieraus berechnet sich die Umwandlungswärme des Ammoniumcyanats im Harnstoff zu 83 *K* in verdünnter wässeriger Lösung. *W. O.*

48. Über Oxydationsfermente in Pilzen sind in den Compt. rend. **123**, 260. 315. 423. 463 verschiedene weitere Mitteilungen von Bourquelot und G. Bertrand erschienen, auf die im Anschluss an ein früheres Referat hier verwiesen wird. *W. O.*

49. Die Folge der Atomgewichte der einfachen Körper von Delauney (Compt. rend. **123**, 600—603. 1896). Die Elemente werden in vier Klassen geteilt, je nachdem ihre abgerundeten Atomgewichte durch vier ohne Rest, und durch vier mit den Resten drei, zwei und eins geteilt werden können. Zwischen den Zahlen der verschiedenen Klassen findet der Verf. Regelmässigkeiten.

W. O.

50. Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen von F. Förster und O. Seidel (Ztschr. f. anorg. Chemie **14,** 106—140. 1897). Es ist bekannt, dass bei der Elektrolyse heisser neutraler Kupfersulfatlösungen sich krystallinisches Kupferoxydul abscheidet. Die Verf. haben untersucht, welcher Vorgang hierbei stattfindet, und kommen auf Grund verschiedener Thatsachen zu dem interessanten Ergebnis, dass sich durch den Strom an der Kathode zuerst Kuproionen aus den Kupriionen durch Verlust der Hälfte der Ladung gebildet haben, die bei genügender Konzentration mit dem Hydroxyl des Wassers unter Abscheidung des Oxyduls reagieren. Der anschaulichste Nachweis für das Vorhandensein von Kuproionen ist dadurch gegeben, dass aus der heissen Lösung sich beim Erkalten glitzernde Krystalle von metallischem Kupfer ausscheiden[1]).

Die gleiche Erscheinung lässt sich hervorbringen, wenn man eine mässig angesäuerte Kupfervitriollösung mit Kupferoxydul kocht.

Bei gewöhnlicher Temperatur und hohen Spannungen tritt ein schwarzgefärbtes, pulverförmiges Kupfer aus sehr verdünnten Lösungen auf, das die Verf. als eine Wasserstofflegierung des Kupfers anzusehen geneigt sind.

Auch an der Anode kann sich bei etwas höherer Stromdichte eine Kuproverbindung in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlages, wahrscheinlich ein basisches Kuprosulfat abscheiden, was dafür spricht, dass das Kupfer auch einwertig gelöst werden kann. Es gehört dazu eine neutrale Lösung; Säure verhindert die Bildung des Körpers, entsprechend dem Umstande, dass durch Schwefelsäure Kupferoxydul in Kupfervitriol und metallisches Kupfer zerlegt wird.

Die Spannungen zwischen Kupferelektroden und verschiedenen Elektrolyten wurden gegen die Normalelektrode gemessen. Für das Sulfat ergab sich der Wert, den Neumann **(14,** 229) gefunden hatte. Kupferchlorid konnte wegen der Bildung des Chlorürs natürlich nicht gemessen werden, wohl aber Kupferchlorür in normaler Lösung von Chlorkalium, wo —0·43 Volt erhalten wurde, während Kupfer in Kupfersulfat —0·585 giebt.

Ein Versuch, aus den Potentialen sehr konzentrierter Kupfervitriollösungen und ihren Abweichungen gegen die theoretischen Werte Schlüsse auf das Vorhandensein von Kuproionen und deren Menge zu ziehen, ist zwar angestellt, aber von den Verf. selbst als weiterer experimenteller Entscheidung bedürftig bezeichnet worden.

Zum Schlusse werden die Schlüsse erörtert, welche aus diesen Beobachtungen für die Behandlung des Kupfer-Voltameters und die technische Kupferelektrolyse gezogen werden können. W. *O.*

---

51. Untersuchungen über die doppelten Chloride von R. Varet (Compt. rend. **123,** 421—423. 1896). Der Verf. hat die thermischen Wirkungen untersucht, die bei der Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und anderen Chloriden eintreten. Er findet, dass eine schwache Wärmeentwicklung von rund 10 *K* in

---

[1]) Hiermit hängt wohl auch die auffallende Thatsache zusammen, dass Quecksilbertropfelektroden in Kupfersalzlösungen kein richtiges Potential geben. Dem Ref. ist dies aus seinen früheren Versuchen in Erinnerung, und ebenso, dass er damals vergeblich nach dem Vorhandensein von Kuprosalz in der Lösung nach Einwirkung des Quecksilberstrahles gesucht hat. Auch von Paschen sind später derartige Anomalien beobachtet worden, welche die Deutung der Versuchszahlen gelegentlich sehr erschwert und in eine falsche Richtung gelenkt haben.

allen Fällen eintritt, die von der Natur des Metalls im zweiten Chlorid nur wenig abhängt. Die anderen Metallchloride, wie das des Kupfers und Kadmiums, geben unter denselben Umständen keine Wärmetönung.

Er schliesst hieraus, dass das Quecksilberchlorid komplexe Verbindungen mit den anderen Chloriden giebt, die in der Lösung teilweise gespalten sind, während die Chloride des Kupfers und Kadmiums solche nicht bilden können.

Durch ältere Messungen, insbesondere die von Le Blanc und Noyes, sind diese Dinge längst eingehender aufgeklärt worden, als es durch die wenig bestimmten Methoden der Thermochemie möglich ist.

Ganz ähnliche Ergebnisse enthält eine spätere Mitteilung desselben (Compt. rend. **123**, 497—500. 1896) über die Doppelbromide. *W. O.*

---

52. Hexamethylenamin und seine Nitrosoverbindungen von M. Delepine (Compt. rend. **123**, 650—653. 1896). Das Dinitrat des Hexamethylenamins, $C_6H_{12}N_4$, $2NO_3H$, verbrennt in der Bombe leicht und ohne erhebliche Bildung freier Salpetersäure; es giebt dabei 9573 K bei konstantem Volum, 9559 K bei konstantem Druck. In Wasser löst es sich mit $-152{\cdot}6\,K$, während die Neutralisationswärme nur 23·7 K beträgt. Die Lösungswärme des festen Hexamethylenamins beträgt $+48\,K$. Die Verbrennungswärme der reinen Verbindung ist zu 10058·5, bez. 10065·3 K gemessen worden.

Die Dinitrosoverbindung $(CH_2)_5(NO)_2N_4$ hat die Verbrennungswärme 8731·4, bez. 8722·8 K; die Tetranitrosoverbindung $(CH_2)_4(NO)_4N_4$ 7472·4, bez. 7459·6 K. Die Änderung durch die zweite Substitution ist beträchtlicher, als die durch die erste. *W. O.*

---

53. Über die Bildungswärme des Lithiumwasserstoffs von Guntz (Compt. rend. **123**, 694—696. 1896). Beim Auflösen in Wasser giebt Lithiumhydrür 313·5 K bezogen auf feuchten Wasserstoff. Korrigiert man entsprechend, so kommt 316·0 K.

Für die Reaktion des metallischen Lithiums auf Wasser fand der Verf., dessen Lithium besonders rein war, einen grösseren Wert, als Thomsen, nämlich 532 K statt 491 K; dementsprechend sind die von diesem angegebenen Bildungswärmen der Lithiumverbindungen zu verbessern.

Der Lithiumwasserstoff ist ein ziemlich beständiger Körper, dessen Dissociationsdruck bei 680° nur etwa 2·7 cm ist. In der Kälte wird er weder von Sauerstoff, noch von Chlor oder Chlorwasserstoff angegriffen; Alkohol wirkt langsam, Wasser dagegen kräftig ein. *W. O.*

---

54. Die Neutralität der Salze und die farbigen Indikatoren von H. Lescoeur (Compt. rend. **123**, 811—813. 1896). Dieser Aufsatz soll nur erwähnt werden, weil er zeigt, wie lange es dauert, bis ein wissenschaftlicher Fortschritt alle beteiligten Kreise ergriffen hat. Der Verf. diskutiert die Frage, inwiefern durch Indikatoren, wie Lackmus, Phenolphtaleïn und Methylorange die Neutralität von Metallsalzen definiert wird, und giebt eine Theorie der sauren Reaktion der Metallsalze, die auf der Annahme beruht, dass die Hydroxyde vollkommen unlöslich sind, und gegen die sich mancherlei Einwendungen erheben lassen. Bekanntlich ist auch diese Frage durch die Dissociationstheorie genügend ins klare gesetzt worden. *W. O.*

---

55. Über die Dichten des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Argons, sowie die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft von A. Leduc (Compt. rend. **123**, 805—807. 1896). Durch die Entdeckung des Argons im atmosphärischen Stickstoff hat sich der Verf. veranlasst gesehen, seine früheren Dichtemessungen der fraglichen Gase zu wiederholen. Die Ergebnisse sind:

Druck	Sauerstoff	Stickstoff	Argon
10 cm-g-sek.	1·4100	1·2338	1·755
1 Atm. Paris	1·4293	1·2507	1·780

Die Zahlen bedeuten das Gewicht eines Liters in Grammen; die erste Reihe bezieht sich auf den rationellen Wert der Druckeinheit, 10^6 absolute Einheiten, die zweite auf 76 cm Quecksilber in Paris.

Für die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft hat der Verf. aus vielen Versuchen den Prozentgehalt von 23·2 Sauerstoff nach Gewicht gefunden; aus den obigen Dichten ergiebt sich 23·208 in bester Übereinstimmung.

Die Dichte des Argons ist nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus dem Dichteunterschied zwischen atmosphärischem und „chemischem" Stickstoff berechnet worden; die Rechnung fusst auf der Bestimmung des Argongehaltes von 0·0119 im atmosphärischen Stickstoff nach Schlösing jun. und ist deshalb nicht sehr genau. *W. O.*

---

56. Über einige Eigenschaften der Uranstrahlen von H. Becquerel (Compt. rend. **123**, 855—858. 1896). An Präparaten, die 6—8 Monate lang in völliger Dunkelheit innerhalb einer doppelten Büchse aus Blei aufbewahrt worden sind, hat sich nur eine unerhebliche Verminderung ihrer Fähigkeit, auf die photographische Platte zu wirken und die Elektrizität geladener Körper zu zerstreuen, herausgestellt.

Ferner zeigt sich mit den X-Strahlen auch die Ähnlichkeit, dass Gase, die über metallisches Uran oder Uransalze gegangen waren, das Elektroskop zu entladen vermochten. Die Wirkung ist annähernd proportional der unmittelbaren Entladungswirkung, indem das Metall ungefähr dreimal schneller wirkt, als das Kaliumdoppelsulfat.

Kohlensäure gab ähnliche Erscheinungen, wie atmosphärische Luft.

W. O.

---

57. Über das Hexamethylenamin von M. Delepine (Compt. rend. **123**, 888—891. 1896). Die Neutralisation der gelösten Base gab, wenn je ein Mol im Liter gelöst war: $1/2\,HCl = 11{\cdot}3\,K$; $HCl = 21{\cdot}3\,K$; $2\,HCl = 23{\cdot}2\,K$; — H_2SO_4: $1/4 = 21{\cdot}1$, $1/2 = 41{\cdot}0$, $1 = 35{\cdot}1$; — HNO_3: $1/2 = 11{\cdot}4$, $1 = 21{\cdot}9$, $2 = 23{\cdot}7$. Essigsäure: $1/2 = 5{\cdot}3$, $1 = 8{\cdot}1$, $2 = 10{\cdot}6\,K$. Man sieht, dass das einwertige Salz schon hydrolysiert ist, das zweisäurige sich kaum bildet. Bei der Essigsäure liegt starke Hydrolyse vor.

Die Lösungswärmen sind, wenn wir das Hexamethylenamin mit Hx bezeichnen, für Hx-Kryst. $= -48{\cdot}0$, $Hx{\cdot}HCl = -39{\cdot}4$, $Hx{\cdot}HNO_3 = -55{\cdot}0$, $Hx{\cdot}2\,HNO_3 = -142{\cdot}6$, $Hx{\cdot}1/2\,H_2SO_4 = -9{\cdot}1$; $Hx{\cdot}H_2SO_4 = -16{\cdot}0$; $Hx{\cdot}H_2SO_4 + H_2O = -4{\cdot}71\,K$. Aus diesen lassen sich die Bildungswärmen im festen Zustande berechnen. *W. O.*

Bücherschau.

The Constants of Nature. V. A. Recalculation of the Atomic Weights by F. W. Clarke. New Edition. Smithsonian Misc. Coll. 1075. Washington, 1897. VI + 370 S.

Die erste Auflage der Zusammenstellung und Neuberechnung der Atomgewichte erschien 1882 und machte den Anfang der Reihe von Arbeiten, die der Ordnung und Sichtung des damals im Zustande höchster Verwirrung vorliegenden Materials über diese Fundamentalkonstanten der Chemie gewidmet wurden. Es ist bekannt, in welchem Masse diese Übersicht über das Vorhandene und zu Erstrebende die Arbeit auf diesem Gebiete gefördert hat.

Gerade infolge dieses letzteren Umstandes kann es als ein sehr günstiger Umstand bezeichnet werden, dass dem Verfasser Gelegenheit zu einer neuen Ausgabe seines Werkes geboten wurde, und er dadurch in stand gesetzt war, die grosse Summe inzwischen ausgeführter Arbeit demselben einzuverleiben. Es ist dies mit aller wünschenswerten Sorgfalt geschehen, und so haben wir einen bis in die letzte Zeit fortgeführten genauen Bericht über alle Arbeiten in dieser Richtung vor uns.

Bezüglich der rechnerischen Behandlung des Materials finden sich die wesentlichen Bemerkungen in einer Einleitung, in welcher der Verf. auf die Unsicherheit und Willkür hinweist, die sich hier nicht hat vermeiden lassen. In der That gewährt in diesem Falle die Wahrscheinlichkeitsrechnung nur geringe Hilfe, da die systematischen Fehler fast überall weit über die zufälligen hinausgehen. Um so mehr fällt es auf, dass die aus den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen „wahrscheinlichen Fehler", die nur die zufälligen Fehler enthalten, als Grundlage für die Ziehung der Mittelwerte benutzt sind. Das verdienen sie sicher nicht, denn sie geben nur an, wie gleichförmig der Experimentator einen gewissen Prozess ausgeführt hat, und nicht, wie gut der Prozess selbst für den Zweck geeignet war. Noch bedenklicher aber ist, dass aus diesen „wahrscheinlichen Fehlern" von Werten, die oft um das Vielfache derselben auseinanderliegen, wahrscheinliche Fehler des Mittels berechnet werden, indem die wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Reihen nach deren Gewicht gemäss der bekannten Regel vereinigt werden. So finden wir beispielsweise S. 126 für Baryum:

aus $BaCl_2$	$136{\cdot}271 \pm 0{\cdot}0106$
„ $BaBr_2$	$136{\cdot}390 \pm 0{\cdot}0141$
„ $BaSO_4 : BaN_2O_6$	$135{\cdot}600 \pm 0{\cdot}2711$
„ $BaCl_2 : BaSO_4$	$136{\cdot}563 \pm 0{\cdot}0946$
Mittel	$136{\cdot}315 \pm 0{\cdot}0085$

Hier weichen die Werte der einzelnen Reihen bedeutend mehr vom Mittel ab, als ihre „wahrscheinlichen Fehler" es gestatten, denn die Abweichungen gehen bis zum fünffachen des wahrscheinlichen Fehlers und beweisen, dass die konstanten Fehler weit mehr betragen. In einem solchen Falle hat es keinen Sinn, einen wahrscheinlichen Fehler des Mittels mit 0·0085 zu berechnen, sondern man muss schliessen, dass die Zahl nicht genauer, als bestenfalls auf fünf Einheiten der zweiten Stelle bekannt ist. *W. O.*

The Principles of Mathematical Chemistry. The Energetics of Chemical Phenomena by G. Helm. Authorized Translation from the German by J. Livingston R. Morgan. New York, J. Wiley and Sons. 1897.

Da das vorliegende Werk beim Erscheinen des deutschen Originals bereits (**6**, 190) angezeigt worden ist, so bedarf es an dieser Stelle nur der Nachricht über die erschienene englische Übersetzung. Soviel der Ref. beurteilen kann, hat der Übersetzer seine Aufgabe mit bestem Erfolg ausgeführt, und es ist zu hoffen und zu wünschen, dass das wertvolle Buch auch in seiner neuen Form aufmerksame und womöglich mitthätige Leser finden möchte. *W. O.*

An Outline of the Theory of Solutions and its Results. For Chemists and Electricians. By J. Livingston R. Morgan. 63 p. New York, Wiley and Sons. 1897. Preis 1 D.

Zum Zwecke der Verbreitung der neuen Anschauungen in der allgemeinen Chemie hat der Verf., ein früherer Mitarbeiter des Leipziger physikochemischen Laboratoriums, das vorliegende Werkchen geschrieben. Es ist zur ersten Einführung für einen weiteren Kreis von Lesern angelegt und behandelt die Theorie der Lösungen und die elektrolytische Dissociation, die Methoden zur Bestimmung der letzteren, die Theorie der Voltaschen Ketten und die analytische Chemie vom Standpunkte der Dissociationstheorie.

Man kann dem Verf. das Zeugnis geben, dass er die Schwierigkeiten, die in der Darstellung der weitreichenden Gedankenreihen in so kleinem Raume liegen, mit erfreulichem Erfolge überwunden hat, und dass es ihm gelungen ist, eine Darstellung zu liefern, in welcher nicht nur der Eingeweihte das ihm Bekannte wiederfindet, sondern auch der Fremdling sich bald zurechtfinden wird.

Bemerkungen von Belang sind nicht zu machen. Nur auf S. 4, letzte Zeile der Anmerkung, sind die letzten Worte „in 1 second" überflüssig und daher verwirrend. *W. O.*

Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter herausgegeben von M. Altschul. 1. Jahrgang, Nr. 1. Berlin, April 1897.

Die Industrie der komprimierten und verflüssigten Gase hat sich in kurzer Frist zu einer ausserordentlichen Höhe entwickelt, und wenn wir noch vor nicht allzuvielen Jahren die Kohlensäurebombe mit einem gewissen Respekt anzufassen pflegten, so sehen wir sie heute im täglichen Verkehre, auf den Lastwagen in den Strassen und in den Händen gewöhnlicher Arbeiter. Nicht weniger hat sich die Laboratoriumstechnik durch die Zugänglichkeit verschiedener komprimierter Gase im Handel an vielen Punkten geändert, und schliesslich ist auch die wissenschaftliche Seite der Sache durch eine Anzahl mutiger und geschickter Forscher zu einem wesentlichen Fortschritt gebracht worden. So mag immerhin das Unternehmen, eine eigene Zeitschrift für diesen Zweig der Wissenschaft und Technik zu gründen, als zeitgemäss und nicht zu kühn erscheinen.

Der Herausgeber ist durch längere Thätigkeit in dem Laboratorium R. Pictets in Berlin mit beiden Seiten der Frage wohl vertraut geworden. Er hat sich einen Stab von Mitarbeitern zu sichern gewusst, unter denen wir kaum einen der

Namen vermissen, die mit dem Gebiete, sei es in Wissenschaft oder Technik, verknüpft sind, und die in der ersten Nummer enthaltenen Abhandlungen von R. Pictet, H. F. Wiebe und M. Thiesen lassen erkennen, dass der Geist der neuen Zeitschrift von dem kommerziellen Charakter mancher derartiger Unternehmen nichts an sich hat; vielmehr haben wir es mit einem Blatte von ausgeprägt wissenschaftlichem Charakter zu thun. Wir können demselben somit aufrichtig das beste Gedeihen wünschen. *W. O.*

Studien über Dampfspannkraftsmessungen. In Gemeinschaft mit C. G. von Wirkner und anderen Mitarbeitern von G. W. A. Kahlbaum. II. Abt. 1. Hälfte. 221 S. Basel, B. Schwabe. 1897. Preis M. 8.—.

Der vorliegende Band enthält weitere Messungen von Dampfdrucken, und zwar an Benzol, Brombenzol, Benzaldehyd, Phenol, Anilin, Benzonitril, Benzylalkohol, Nitrobenzol, Benzoësäure, Äthylalkohol, eine Reihe Fettsäuren, methylierte und äthylierte Aniline, Acetophenon, Methylbenzoat, Benzoylchlorid. Die aus den Messungen zu ziehenden allgemeinen Schlüsse sind wieder einer späteren gemeinsamen Veröffentlichung vorbehalten; über einige Punkte indessen sind bereits hier Erörterungen vorhanden. Diese beziehen sich u. a. auf die von Schröder ausgesprochene Regel, dass die entsprechenden Methylketone, Methylester und Säurechloride gleiche Siedepunkte bei gleichem Druck haben. Die genauere Prüfung ergab, dass diese Regel, wie so viele andere, nur annähernd gültig ist, und dass auch die Dampfdruckkurven nicht parallel verlaufen, sondern sich bei verschiedenen Drucken nähern und entfernen.

Ferner wird auf zahlreiche Fälle des Durchschneidens der Dampfdruckkurven hingewiesen, das nicht nur bei Stoffen von sehr verschiedener Konstitution stattfindet, sondern auch bei näherstehenden.

Ferner finden sich Erörterungen über das Dühringsche Siedepunktsgesetz, aus denen hervorgeht, dass es sich für die gegenseitige Beziehung der Dampfdrucke der Fettsäuren sehr gut anwenden lässt. *W. O.*

Chemische Technologie der Brennstoffe von F. Fischer. I. Chemischer Teil. X + 647 S. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1897. Preis M. 18.—.

Das Kapitel der Brennstoffe darf als das wichtigste der gesamten chemischen Technologie bezeichnet werden, da es die grundlegende Grösse aller Technologie, die Beschaffung der erforderlichen Energie zum Gegenstande hat. In dem vorliegenden Werke findet sich der Gegenstand in einer recht eingehenden und die wissenschaftlichen Hilfsmittel in umfassender Weise heranziehenden Darstellung bearbeitet. Der Inhalt gliedert sich in eine Darstellung der Untersuchungsverfahren mit Wärme- und Lichtmessung, Untersuchung der Brennstoffe auf physikalische und chemische Eigenschaften, sowie den Brennwert. Es folgt die analytische Technik für atmosphärische Luft- und Feuergase, ferner die Untersuchung von Leuchtgas.

Der zweite Teil behandelt Holz, Torf und die Mineralkohlen; letztere in einer eingehenden Statistik, an die sich die Frage nach der Erschöpfung der Kohlenvorräte schliesst. Der Verf. sieht hier mit ziemlich grossen Bedenken in die Zukunft. In der That wird unseren nachwachsenden Geschlechtern die heute

gebräuchliche Verwüstung der freien Energie in ähnlichem Lichte erscheinen, wie uns die Verwüstung der Wälder im südlichen Europa durch unsere Vorfahren erscheint.

Ein Kapitel über die Chemie der Kohlen und einige Nachträge zu dem früheren Kapitel schliessen den Band.

Der zweite Band, dessen Erscheinen in nahe Aussicht gestellt wird, soll die Technik der Presskohlen und der Kokerei behandeln, alsdann wird das wichtige Kapitel über die gasförmigen Brennmaterialien, Generator-, Misch- und Wassergas folgen.

Auf Einzelheiten einzugehen, ist bei der grossen Mannigfaltigkeit des Inhaltes kaum thunlich. Doch soll die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dass es für die Benutzung des Werkes nützlich gewesen wäre, wenn die Zeit, bis zu welcher die Litteratur in den einzelnen Teilen, die offenbar in grossen Zwischenräumen erschienen sind, berücksichtigt wurde, ersichtlich gemacht worden wäre. So sucht man z. B. in dem Kapitel über Lichtmessung vergeblich die Normallampe mit Amylacetat von Hefner-Alteneck und findet sie erst in dem Anhange am Schlusse des Werkes. *W. O.*

Ernst Florens Friedrich Chladni von V. Kohlschütter (Sammlung gemeinverst. wiss. Vortr. Neue Folge, elfte Serie, Heft 261. 1897). Hamburg, Verlagsanstalt und Druckerei. Preis M. —.80.

Es wird ein anschauliches und mit Liebe geschriebenes Lebensbild des merkwürdigen Mannes geboten, dem wir neben wesentlichen Fortschritten in der Akustik die rationelle Auffassung der Meteoriten verdanken. Das lehrreichste in dieser Geschichte ist, dass es bereits vor fast hundert Jahren möglich war, sich ein Leben als freier Forscher zu gestalten, ohne Unterstützung aber auch ohne Beengung durch amtliche Thätigkeit, und doch ohne die Gefahr, durch die Sorge um das tägliche Brot die wissenschaftlichen Aufgaben aus dem Auge zu verlieren. Heutzutage, bei dem unendlich gesteigerten Interesse für Naturwissenschaft, erscheint eine solche Existenz noch leichter möglich, und es wäre ein nicht zu unterschätzender Gewinn für die Sache, wenn das alte Beispiel gelegentliche Nachahmung fände. *W. O.*

Frühlings und Schulz' Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. 5. Aufl., herausgegeben von R. Frühling. XVI + 465 S. Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1897. Preis M. 12.—.

Durch die grosse Zahl der erlebten Auflagen hat sich das vorliegende Werk denen, für die es bestimmt ist, längst als sicherer und zweckmässiger Führer bewährt. Auch hat der Ref. bei der Durchsicht stets sachgemässe Auskunft und das ernstliche Bemühen gefunden, die Ergebnisse der Wissenschaft zu verwerten. Wenn in dieser letzten Beziehung hier und da noch einige Wünsche verbleiben, so ist das eine allgemeine Erscheinung bei derartigen für einen weiteren Kreis von Lesern berechneten Werken. So wird es z. B. wohl noch geraume Zeit dauern, bis die ganz willkürliche und theoretisch sinnlose Art, die Ergebnisse einer Wasseranalyse zu berechnen (S. 256), der wiederholt auseinandergesetzten rationellen weichen wird. Etwas mehr Kopfschütteln erregt es, dass die Atomgewichte in einem 1897 datierten Werke noch immer auf O = 15·96 bezogen erscheinen (S. 436).

Solche Thatsachen, die in letzter Zeit mehrfach zu erwähnen waren, zeigen besonders deutlich die Verwirrung, welche jener unglückselige Vorschlag L. Meyers und Seuberts in der Litteratur angerichtet hat. *W. O.*

Essai sur les Éléments de la Mécanique des Particules par H. Majlert. XVI + 242 S. Neufchatel, Attinger frères; Paris, Gauthier-Villars et fils 1897.

Von der Absicht und dem Inhalte des vorliegenden Buches wird der nachstehende Auszug aus der Vorrede vielleicht am besten Auskunft geben. Nachdem der Verf. berichtet hat, wie er durch Forschungen aus der Hydrodynamik zu einer eingehenderen Untersuchung des Problems der Materie gelangt ist, stellt er die allgemeinen Sätze zusammen, von denen er ausgegangen ist. Er nimmt an:

dass die Materie und die Energie unvernichtbar sind;

dass das ganze Weltall mit Äther erfüllt ist, einer ungemein feinen und wirksamen (puissant) Flüssigkeit, welche als Zwischenmedium zwischen den Massen dient;

dass alle Vorgänge des Weltalls an den Teilen einer einzigen und einheitlichen Masse stattfinden, die unter verschiedenen Formen erscheint, sowie unter der Wirkung einer und derselben Energie, die sich auf verschiedene Weise bethätigt;

dass die von der Materie untrennbaren Eigenschaften nur folgende sind: die Ausdehnung, die Undurchdringlichkeit und die Trägheit; alle anderen Eigenschaften, die man ihr zuschreibt, sind wesentlich Bethätigungen der Energie; so kann die Gravitation oder allgemeine Schwereanziehung nicht als eine Eigenschaft der Materie angesehen werden, da diese wesentlich träg ist.

Hierzu werden die Begriffe der Atome der ursprünglichen Materie (des Äthers) und der der einfachen Stoffe gefügt.

„Ich stelle mir die Atome der ursprünglichen Materie als kompakte (massive) Einheiten vor, die absolut hart und widerstandsfähig und kugelförmig sind."

„Die Atome der einfachen Stoffe stelle ich mir als regelmässige Komplexe von verschiedener Anzahl der Atome der ursprünglichen Materie vor, welche sich gegenseitig berühren; jeder dieser Komplexe muss beständig, widerstandsfähig und in Bezug auf das eingenommene Volum möglichst ökonomisch aufgebaut sein. Die Atome der verschiedenen einfachen Körper sind verschieden, die desselben einfachen Stoffes dagegen untereinander gleich."

Auf diesen Grundlagen hat der Verf. folgende Fragen behandelt: die Struktur der Atome, ihre Zusammenhäufung zu einfachen und zusammengesetzten Molekeln, die Aggregatzustände und die Prinzipien der chemischen Verbindung, die Molekelgitter, die Gemische, die Wirkung der mechanischen Kräfte auf die festen Körper, die Grundbegriffe der Physik und der rationellen Mechanik, die kinetische und potentielle Energie, sowie die Möglichkeit ihrer gegenseitigen Umsetzung. Soweit der vorliegende Band. Den zweiten werden Untersuchungen über die verschiedenen Äusserungsformen der Energie ausfüllen, die unter dem Namen der „Dynamique particulaire" zusammengefasst werden sollen.

Bei der mehrfach ausgesprochenen prinzipiellen Stellung des Ref. glaubt dieser sich mit der Anzeige vom Inhalte des Buches begnügen zu dürfen.

W. O.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen von H. Behrens. IV. Heft, Karbamide und Karbonsäuren. VII + 129 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss. 1897. Preis M. 4.50.

Über die drei früheren Hefte dieses überaus nützlichen Werkes ist bereits früher berichtet worden. Auch die vorliegende Lieferung enthält eine Fülle neuer und brauchbarer Reaktionen, die sich grösstenteils auf häufig vorkommende und wichtige Stoffe beziehen. Insbesondere haben die bekannteren organischen Säuren eine eingehende Behandlung erfahren. *W. O.*

Leitfaden der Chemie insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten von H. Baumhauer. I. Teil, Anorganische Chemie. 3. Aufl. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung. 1897. Preis M. 1.50.

Ein kurzgefasstes Lehrbuch mit dem gebräuchlichen Inhalt, der im allgemeinen klar und sachgemäss zusammengestellt ist, soweit es sich um thatsächliche Angaben handelt. Mit dem einleitenden allgemeinen und den dazwischen befindlichen theoretischen Kapiteln steht es leider nicht so gut, und man hat wieder einmal Gelegenheit, die Vernachlässigung der logischen Durchdringung des Stoffes zu beklagen, die eine unmittelbare Folge des in der Chemie noch immer vorherrschenden hypothetischen Dogmatismus ist. So suchen wir auf S. 7 vergeblich nach einem Kennzeichen, durch das einfache Stoffe von zusammengesetzten zu unterscheiden wären; so wird auf S. 9 ein begabter Schüler unweigerlich fragen, wie man denn die Atomgewichte überhaupt findet, da dort der Unterschied zwischen Verbindungsgewicht und Atomgewicht, d. h. der Hinweis auf die Motive, die zur Wahl einer der möglichen multiplen Zahlen führen, nicht berührt ist. Auch verfehlt der Verf. nicht, wie üblich das Molekül als die kleinste Menge einer chemischen Verbindung zu definieren, die für sich bestehen kann. Hat schon einer der vielen Autoren und Lehrer, die jahraus jahrein ihre Schüler dies lernen lassen, den Versuch gemacht, sich etwas bestimmtes, d. h. experimentell nachweisbares dabei zu denken?

Der Ref. empfindet es fast als ein Unrecht, dem einzelnen Verf. Fehler vorzuwerfen, von denen er weiss, dass nicht viele Fachgenossen sie als Fehler anerkennen möchten. Aber als ein weit grösseres Unrecht müsste er es ansehen, wenn er unterliesse, auf die hier vorhandenen Mängel hinzuweisen, durch die das chemische Denken gerade in der ersten und wichtigsten Periode der Entwicklung des Schülers immer wieder getrübt und beeinträchtigt wird. *W. O.*

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik von J. M. Eder. 4. Aufl. XII + 132 S. W. Knapp, Halle a./S. 1896. Preis M. 2.—.

Da die früheren Auflagen dieses nützlichen Sammelwerkes in diesen Blättern bereits angezeigt worden sind, so wird es genügen, mit der Nachricht, dass eine vierte Auflage vorliegt, die Bemerkung zu verbinden, dass auch diese wieder eine sachgemässe Erweiterung und Umarbeitung erfahren hat. Der Berichterstatter kann aus eigner Erfahrung die grosse Nützlichkeit des Büchleins bei photographischen Arbeiten aller Art bezeugen. *W. O.*

Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik. II.

Von

P. Duhem [1]).

Die Umwandlungen des Schwefels.

(Mit 40 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die in der früheren [2]) Abhandlung I dargestellte Theorie lässt sich in der vollständigsten Weise auf die Untersuchungen von Ewing über die magnetische Hysteresis anwenden, welche zur Zeit ihrer experimentellen Entdeckung so seltsam erschien. Ebenso vermag diese Theorie Rechenschaft zu geben von den unzähligen Beobachtungen über die dauernden elastischen Formänderungen der festen Körper, besonders von denen, welche von G. Wiedemann, Cantone, Bouasse gemacht worden sind. Wir haben an anderer Stelle [3]) die Grundlage dieser Anwendungen gegeben, auf welche wir noch in einer späteren Arbeit zurückkommen wollen. Eine ausführliche Besprechung dieser Dinge ist hier in einer der Chemie gewidmeten Zeitschrift nicht angebracht.

In dieser Arbeit wollen wir die Theorie auf eine Frage anwenden, welche dem eigentlichen Gebiete der Physikochemie angehört: Es handelt sich nämlich um die Umwandlungen, welche der Schwefel beim Erhitzen erfährt.

Diese Umwandlungen sind sehr bemerkenswert. Einerseits ist die Natur der vom Schwefel erlittenen Umwandlung sehr wohl bekannt:

---

[1]) Vom Verfasser aus den Mém. des savants étrangers, publiés p. l'Académie roy. de Belgique. LIV 1896 mit einigen Änderungen eingesandt. Übersetzt von G. Bredig.

[2]) P. Duhem, Diese Zeitschr. **22**, 545.

[3]) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis.* Chapitre II et Chapitre IV (Mémoires présentés par divers savants étrangers à l'Académie de Belgique. Tome LIV).

Man weiss, dass der im Schwefelkohlenstoff lösliche Schwefel unter der Wirkung der Wärme teilweise in den Zustand von in CS_2 unlöslichem Schwefel übergeht. Andererseits sind die dauernden Änderungen, welche diese Umwandlung begleiten, nach verschiedenen und sinnreichen Methoden von D. Gernez studiert worden, und die Ergebnisse dieser genauen und geduldigen Untersuchungen bilden ein ganzes Arsenal von experimentellen Belegen.

Es ist also insbesondere interessant, auf diese Umwandlungen die in unserer Abhandlung I dargelegten Theorien anzuwenden. Es war hierzu notwendig, diese Theorien einer geringen Verallgemeinerung zu unterwerfen, welche der Gegenstand des ersten Kapitels ist.

Die drei andern Kapitel sind der Besprechung und theoretischen Erklärung der Versuche von D. Gernez gewidmet. Ich habe darauf gehalten, alle experimentellen Resultate dieses geschickten Beobachters in Rechnung zu ziehen, damit die Bestätigung unserer Theorie eine möglichst vollständige und überzeugende wird.

I. Kapitel.

Von den dauernden Änderungen eines Systems bei veränderlicher Temperatur und konstanter äusserer Bedingung.

§ 1. Erinnerung an einige Eigenschaften der Systeme, welche keine dauernden Änderungen erleiden.

Nehmen wir ein System, das durch die folgenden normalen Veränderlichen definiert ist:

1. die absolute Temperatur T,
2. das Volum v,
3. eine dritte Veränderliche x, deren Natur vorläufig unbestimmt gelassen werden soll.

Wir nehmen an, dass das System einer einzigen äusseren Kraft unterworfen sein soll, nämlich einem gleichförmigen Normaldrucke, und bezeichnen diesen mit π.

Wir nehmen ferner an, dass dies System die verschiedenen einschränkenden Bedingungen erfüllt, unter denen die Formeln der klassischen Thermodynamik angewendet werden können. Das System hat dann ein inneres thermodynamisches Potential $\mathfrak{f}(x, v, T)$; dies Potential ist eine eindeutige, endliche und stetige Funktion der Veränderlichen x, v und T und besitzt folgende Eigenschaften:

1. Die innere Energie des Systems $U(x, v, T)$ ist durch die Beziehung

$$EU(x, v, T) = \mathfrak{f}(x, v, T) - T \frac{\partial \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial T} \tag{1}$$

gegeben.

2. Die Gleichgewichtsbedingungen des bei der Temperatur T erhaltenen Systems sind:

$$\frac{\partial \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial v} + \pi = 0 \tag{2}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial x} = 0. \tag{3}$$

3. Das durch die Beziehungen (2) und (3) definierte Gleichgewicht ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck beständig, wenn der Ausdruck

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, v, T)}{dv^2} V^2 + 2 \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial x \partial v} VX + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial x^2} X^2$$

eine bestimmte positive Funktion der beiden Veränderlichen V und X ist. Diese Bedingung erfordert insbesondere, dass die Ungleichungen gelten:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial v^2} > 0 \tag{4}$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial x^2} > 0. \tag{5}$$

Diese verschiedenen Sätze lassen sich auch unter eine andere Form bringen.

Lösen wir die Gleichung (2) nach v auf, so giebt sie

$$v = u(x, \pi, T), \tag{6}$$

wo u eine Funktion von x, π und T ist, welche wir als eindeutig annehmen.

Betrachten wir die Funktion

$$\mathfrak{f}(x, v, T) + \pi v$$

und ersetzen darin v durch $u(x, \pi, T)$, so wird sie eine Funktion von x, π, T, welche wir der Einfachheit wegen als eindeutig ansehen, und mit $\Phi(x, \pi, T)$ bezeichnen wollen; diese Funktion ist nichts anderes, als das thermodynamische Potential des Systems unter dem konstanten Druck π.

Infolge der Definition von $\Phi(x, \pi, T)$ haben wir

$$\frac{\partial \Phi(x, \pi, T)}{\partial \pi} = u(x, \pi, T) + \left[\frac{\partial \mathfrak{f}(x, v, T)}{\partial v} + \pi\right] \frac{\partial u(x, \pi, T)}{\partial \pi}. \tag{7}$$

$$\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x} + \left[\frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v} + \pi\right] \frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x}. \quad (8)$$

Infolge der Gleichungen (2) und (3) gehen diese Gleichungen über in

$$\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial \pi} = u(x,\pi,T). \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial x} = 0. \quad (10)$$

Diese Gleichungen stellen unter einer neuen Gestalt die Gleichgewichtsbedingungen des Systems dar.

Wird die Gleichung (8) nach x differenziert, so finden wir:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Phi(x,\pi,T)}{\partial x^2} = {} & \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x} \\ & + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v^2}\left[\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x}\right]^2 \\ & + \left[\frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v} + \pi\right]\frac{\partial^2 u(x,\pi,T)}{\partial x^2}\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Dabei ist aber die Gleichung (2), welche $u(x,\pi,T)$ definiert, als beständig erfüllt angesehen; andererseits muss der Ausdruck:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x^2} X^2 + 2\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial x\,\partial v} XV + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial v^2} V^2,$$

da er eindeutig und positiv ist, für

$$X = 1, V = \frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x}$$

einen positiven Wert haben, so dass gelten muss:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x} \\ + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v^2}\left[\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial \pi}\right]^2 > 0.\end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Infolge der Gleichung (2) und der Ungleichung (12) giebt die Gleichung (11) die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,\pi,T)}{\partial x^2} > 0. \quad (13)$$

Wir kehren zur Definition von $\Phi(x,\pi,T)$ zurück, welche uns giebt

$$\mathfrak{f}(x,v,T) = \Phi(x,\pi,T) - \pi u(x,\pi,T). \quad (14)$$

Nach T differenziert erhalten wir hieraus

$$\frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v}\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial T} + \frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial T} = \frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} - \pi\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial T},$$

was durch (2) übergeht in

$$\frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial T} = \frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T}. \tag{15}$$

Wegen der Gleichungen (14) und (15) kann Gleichung (1) geschrieben werden

$$E\,U(x,\pi,T) = \Phi(x,\pi,T) - T\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} - \pi u(x,\pi,T). \tag{16}$$

Ist dQ die Wärmemenge, welche vom System bei irgend einer reellen oder virtuellen Änderung entwickelt wird, so haben wir nach der Definition

$$E\,dQ = E\,dU - \pi\,dv.$$

Wegen der Gleichung (16) kann diese Gleichung geschrieben werden

$$E\,dQ = d\left[T\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} - \Phi(x,\pi,T)\right] + u(x,\pi,T)\,d\pi. \tag{17}$$

Wird die Änderung unter konstantem Druck bewerkstelligt, so wird diese Gleichung:

$$E\,dQ = d\left[T\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} - \Phi(x,\pi,T)\right]. \tag{18}$$

§ 2. Dauernde Änderungen. — Ausgangspunkt der Theorie.

Von den eben erwähnten Eigenschaften werden wir ähnlich wie in der ersten Abhandlung[1]) einige abändern.

In dem Folgenden werden wir mit dem Namen einer reellen Änderung des Systems eine virtuelle Änderung bezeichnen, die aus einer Reihe von Gleichgewichtszuständen besteht, wenn sie die Grenze einer reellen und veränderlichen Änderung ist; es sollen (x,v,T) und $(x+dx, v+dv, T+dT)$ zwei unendlich nahe Zustände dieser Änderung bedeuten, von denen der zweite später eintritt als der erste.

Wären die in dem ersten Paragraphen entwickelten Prinzipien auf das zu untersuchende System anwendbar, so wäre die Gleichung (3) eine der Gleichgewichtsbedingungen des Systems; durch Differenzieren dieser Gleichung entsteht die Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial T}\,dT + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2}\,dx = 0 \tag{19}$$

Diese Gleichung wollen wir verwerfen, ebenso wie die Gleichung (3), aus der sie entstanden ist, und an ihre Stelle folgende Hypothese setzen:

---

[1]) P. Duhem, Diese Zeitschr. **22**, 545.

Grundhypothese: 1. Es besteht eine eindeutige, endliche und stetige Funktion $\mathfrak{f}(x, v, T)$ der normalen Veränderlichen x, v, T, mit welcher die innere Energie des Systems nach der Gleichung (1) verknüpft ist.

2. Die Gleichung (2) ist jedesmal erfüllt, wenn das System im Gleichgewicht ist.

3. Die Gleichung (3) und die aus ihr entspringende (19) ist durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial T}\,dT \\ + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2}\,dx + f(x,v,\pi,T)\,|dx| = 0\end{aligned}\right\} \quad (20)$$

zu ersetzen, wo $f(x, v, \pi, T)$ eine eindeutige, endliche und stetige Funktion der angegebenen Veränderlichen, und wo $|dx|$ den absoluten Wert von dx darstellt.

Da die Gleichung (2) nach wie vor erfüllt sein soll, so können wir sie nach der Veränderlichen v auflösen, wodurch wir die Gleichung (6) erhalten; aus dieser wird durch Differenzieren

$$dv = \frac{\partial u}{\partial x}\,dx + \frac{\partial u}{\partial \pi}\,d\pi + \frac{\partial u}{\partial T}\,dT. \quad (21)$$

Zufolge dieser Gleichung (21) wird aus (20)

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial T}\right]dT \\ + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial \pi}\,d\pi \\ + \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x}\right]dx \\ + f(x,v,\pi,T)\,|dx| = 0.\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Wir setzen ferner

$$\Phi(x,\pi,T) = \mathfrak{f}\left[x, u(x,\pi,T), T\right] + \pi u(x,\pi,T). \quad (23)$$

Ebenso wie früher können wir die Gleichung aufstellen:

$$\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x} + \left[\frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial v} + \pi\right]\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x} \quad (8)$$

woraus zufolge (2), welche Gleichung in den von uns betrachteten Gleichgewichtszuständen immer erfüllt bleibt, entsteht:

$$\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x}.$$

Diese Gleichung giebt beim Differenzieren

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial T}&=\frac{\partial^2\mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial T}+\frac{\partial^2\mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial T}\\ \frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial\pi}&=\qquad\qquad\frac{\partial^2\mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial\pi}\\ \frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x^2}&=\frac{\partial^2\mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\mathfrak{f}(x,v,T)}{\partial x\,\partial v}\,\frac{\partial u(x,\pi,T)}{\partial x}\end{aligned}\right\}\quad(24)$$

Wir setzen

$$g(x,\pi,T)=f\left[x,u(x,\pi,T),\pi,T\right]\qquad(25)$$

und sehen, dass zufolge (24) und (25) die Gleichung (22) geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned}&\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial T}\,dT+\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial\pi}\,d\pi\\ &\qquad+\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x^2}\,dx+g(x,\pi,T)\,|\,dx\,|=0.\end{aligned}\qquad(26)$$

Insbesondere wird, wenn sich die Änderung unter konstantem Druck vollzieht, aus Gleichung (26)

$$\frac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x^2}\,dx^2+\frac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}\,dT+g(x,T)\,|\,dx\,|=0.\qquad(27)$$

Aus dieser Gleichung (27) wird sich eine Theorie der Änderungen des Systems bei konstantem Druck ableiten, welche der in Abhandlung I dargelegten Theorie der isobaren Umwandlungen genau nachgebildet ist. Man muss einfach die Funktion $\mathfrak{f}(x,T)$ durch die Funktion $\Phi(x,T)$ und die Funktion $f(x,T)$ durch die Funktion $g(x,T)$ ersetzen und schliesslich dem Ausdrucke $\lambda(x,T)$ die folgende Bedeutung

$$E\lambda(x,T)=\frac{\partial\Phi(x,T)}{\partial x}-T\frac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}\qquad(28)$$

geben.

Diese Beziehungen sind die Grundlagen der ganzen Theorie, die entwickelt werden soll.

§ 3. Isotherme Verschiebung des Gleichgewichts.

Ich beabsichtige nicht, in der vorliegenden Abhandlung die isothermen Änderungen zu untersuchen. Wir würden hierdurch unmittelbar auf den Gegenstand der vorangegangenen Abhandlung zurückgeführt werden. Indessen muss ich auf die Untersuchung der isothermen Vorgänge hinlänglich eingehen, um eine darauf bezügliche Hypothese

auszusprechen und zwei Ungleichungen abzuleiten, welche uns in der Folge von Nutzen sein werden.

Da die Gleichung (2) eine Gleichgewichtsbedingung für das von uns betrachtete System bleiben soll, so kann man für ein im Gleichgewicht befindliches System auch die Gleichung aufstellen:

$$\frac{\partial \Phi(x, \pi, T)}{\partial \pi} = u(x, \pi, T). \tag{9}$$

Wir nehmen eine virtuelle Änderung an, bei der die Veränderliche x um dx wächst, während der Druck π und die Temperatur T unverändert bleiben. Das Volum des Systems erleidet eine Vergrösserung um

$$dv = \frac{\partial u(x, \pi, T)}{\partial x}\, dx.$$

Nach Gleichung (9) lässt sich diese letzte Gleichung schreiben:

$$dv = \frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi}\, dx.$$

Hat man demnach

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi} > 0,$$

so wächst das Volum des Systems gleichzeitig mit der Veränderlichen x bei der eben gekennzeichneten virtuellen Änderung; hat man dagegen

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi} < 0,$$

so ändert sich das Volum des Systems im umgekehrten Sinne, wie die Veränderliche x während der gekennzeichneten Änderung.

Dies vorausgesetzt, machen wir wie in der ersten Abhandlung die folgende Hypothese:

Hypothese: Das Gesetz der isothermen Änderungen des Gleichgewichts findet auf die betrachteten Änderungen Anwendung.

Diese Hypothese kann ausführlicher folgendergestalt ausgedrückt werden:

Falls das Volum des Systems eine Änderung von umgekehrtem Vorzeichen wie die Veränderliche x bei einer virtuellen Änderung des Systems erfährt, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur stattfindet, so ist bei einer reellen Änderung bei konstanter Temperatur die Änderung der Veränderlichen x von demselben Vorzeichen wie die des Druckes π.

Falls dagegen das Volum des Systems und die Veränderliche x Änderungen von gleichem Vorzeichen erfahren, wenn das System eine virtuelle Änderung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durchmacht, so erfahren bei einer reellen Änderung bei konstanter Temperatur die Veränderliche x und der Druck π Änderungen von entgegengesetztem Vorzeichen.

Seien dx und $d\pi$ die Änderungen, welche die Veränderliche x und der Druck π bei einer reellen isothermen Änderung erfahren, so können die ausgesprochenen Sätze noch in folgender Gestalt ausgedrückt werden:

Besteht die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi} < 0,$$

so gilt auch die Ungleichung

$$d\pi\, dx > 0.$$

Besteht umgekehrt die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi} > 0,$$

so gilt die Ungleichung $d\pi\, dx < 0.$

Nun sind aber die Änderungen dx und $d\pi$ durch die Gleichung (26) verknüpft, welche für eine isotherme Änderung, wo $dT = 0$ ist, übergeht in

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x \partial \pi} d\pi + \frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x^2} dx + g(x, \pi, T) \mid dx \mid = 0.$$

Man sieht also, dass es zur Erfüllung der obigen Hypothese notwendig und hinreichend ist, wenn die beiden Ungleichungen bestehen:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x^2} + g(x, \pi, T) > 0 \tag{29}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x^2} - g(x, \pi, T) > 0. \tag{29a}$$

Diese beiden Ungleichungen enthalten die Erweiterung der Ungleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, \pi, T)}{\partial x^2} > 0, \tag{13}$$

welche bekanntlich für die Stabilität von Systemen ohne dauernde Änderungen erfüllt sein muss, auf solche Änderungen, wie wir sie gegenwärtig untersuchen.

§ 4. Absteigende und aufsteigende Linien.

Von nun ab untersuchen wir Änderungen, die unter konstantem Druck erfolgen; der Buchstabe π stellt somit nicht weiter eine Veränderliche dar, und wir lassen ihn daher aus unsern Gleichungen verschwinden. Ein Gleichgewichtszustand des Systems wird durch zwei zusammengehörige Werte (x, T) der beiden Veränderlichen x und T definiert. Tragen wir in ein rechtwinkliges Axenkreuz die Werte der Temperatur T als Abscissen, die der Veränderlichen x als Ordinaten ein, so wird jeder Punkt der Ebene einen Gleichgewichtszustand des Systems darstellen.

Geht das System aus einem Gleichgewichtszustande (x, T) in einen unendlich benachbarten Zustand $(x + dx, T + dT)$ vermöge einer unendlich kleinen reellen Änderung über, so sind die Werte dx, dT durch die Gleichung (26) verknüpft, die wegen $d\pi = 0$ sich reduziert auf

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T} dT + \frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} dx + g(x, T) | dx | = 0. \qquad (30)$$

Eine bei konstantem Druck erfolgende Umwandlung des Systems wird durch eine in der Ebene (x, T) gezogene Linie dargestellt sein. Eine solche Linie wird im allgemeinen eine gebrochene sein, die aus analytisch verschiedenen Stücken besteht. Denn jeder Teil der Änderung, während dessen x zunimmt, wird durch eine Linie dargestellt sein, die der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T} dT + \left[\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} + g(x, T) \right] dx = 0 \qquad (31)$$

genügt.

Umgekehrt wird jede Phase der Umwandlung, bei welcher x abnimmt, durch eine der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x \partial T} dT + \left[\frac{\partial^2 \Phi(x, T)}{\partial x^2} - g(x, T) \right] dx = 0 \qquad (31\,a)$$

entsprechende Linie dargestellt.

Die Differentialgleichung (31) stellt eine Familie von Kurven dar; jedes Stück einer dieser Kurven stellt nur dann eine ausführbare Änderung dar, wenn es im Sinne der wachsenden x durchlaufen wird. Wir nennen diese Kurven daher aufsteigende Linien.

Die Differentialgleichung (31a) stellt eine Familie von Kurven dar; jedes Stück einer dieser Kurven stellt nur dann eine ausführbare Änderung dar, wenn es im Sinne der abnehmenden x durchlaufen wird; wir nennen solche Kurven absteigende Linien.

Wir nehmen an, dass durch jeden Punkt der Ebene nur eine einzige aufsteigende und eine einzige absteigende Linie geht.

Die aufsteigende Linie, welche durch den Punkt (T, x) geht, hat dort eine Tangente, deren Winkelkoëffizient gemäss der Gleichung (31) den Wert hat:

$$\alpha(T,x) = -\frac{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}}{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} + g(x,T)}. \tag{32}$$

Die absteigende Linie, die durch den Punkt (T, x) geht, hat dort eine Tangente, die gemäss (31a) den Winkelkoëffizienten hat:

$$\delta(T,x) = -\frac{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x \partial T}}{\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} - g(x,T)}. \tag{32a}$$

§ 5. Verschiebung des Gleichgewichts bei Änderungen der Temperatur.

Da die Gleichung (2) auf die untersuchten Systeme anwendbar bleibt, so kann man auf sie auch die Gleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{F}(x,v,T)}{\partial T} = \frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} \tag{15}$$

anwenden.

Gemäss den Gleichungen (15) und (23) wird aus Gleichung (1) für diese Systeme

$$E\,U(x,\pi,T) = \Phi(x,\pi,T) - T\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial T} - \pi u(x,\pi,T), \tag{16}$$

so dass auch die Gleichungen (17) und (18) für die untersuchten Änderungen richtig bleiben.

Denken wir uns eine virtuelle Änderung, durch welche bei dem konstanten Drucke π und der konstanten Temperatur T die Veränderliche x um dx zunimmt. Eine solche Änderung würde eine Wärmemenge $\lambda(x,\pi,T)\,dx$ absorbieren, und wir hätten nach Gleichung (18):

$$\lambda(x,\pi,T) = \frac{1}{E}\left[\frac{\partial \Phi(x,\pi,T)}{\partial x} - T\frac{\partial^2 \Phi(x,\pi,T)}{\partial x \partial T}\right]. \tag{33}$$

Wenn λ positiv ist, so nennen wir die untersuchte Änderung endotherm; ist λ negativ, so nennen wir sie exotherm.

Die untersuchte Änderung kann offenbar endotherm für gewisse Werte der Veränderlichen x, T und π sein, und exotherm für andere Werte derselben Veränderlichen. Im folgenden werden wir diese Annahme ausschliessen; wir nehmen der Einfachheit wegen an, dass

$\lambda(x, \pi, T)$ ein und dasselbe Vorzeichen in dem ganzen zugänglichen Gebiete der Werte von x, π und T behält. Sollte diese Vereinfachung in gewissen Fällen nicht stattfinden, so wird $\lambda(x, \pi, T)$ längs gewisser Flächen sein Vorzeichen wechseln, indem es durch Null geht. Diese Flächen würden den Bereich der möglichen Änderungen der Veränderlichen x, π und T in Teilgebiete trennen, und im Inneren jedes dieser Teilgebiete würde $\lambda(x, \pi, T)$ ein unveränderliches Vorzeichen behalten. Von jedem dieser Teilgebiete kann man dann das aussagen, was wir von der Gesamtheit der zugänglichen Werte von x, π und T aussagen werden.

Dies vorausgesetzt, stellen wir die nachstehende Hypothese auf:

Hypothese: Jede reelle Änderung, die unter konstantem Drucke stattfindet, unterliegt dem Gesetze für die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur.

Diese Hypothese kann ausführlicher folgendergestalt ausgesprochen werden:

Ist die untersuchte Änderung endotherm, so erfahren bei jeder unter konstantem Drucke stattfindenden reellen Änderung die Veränderliche x und die Temperatur T Veränderungen gleichen Vorzeichens.

Ist die untersuchte Änderung exotherm, so erfahren bei jeder reellen Änderung unter konstantem Drucke die Veränderliche x und die Temperatur T Veränderungen von entgegengesetztem Vorzeichen.

Diese Sätze können folgendermassen ausgedrückt werden:

Bei jeder unter konstantem Drucke stattfindenden Änderung haben wir

$$\lambda(x, \pi, T)\frac{dx}{dT} > 0.$$

Ferner kann man sie folgendermassen aussprechen:

Längs jeder ansteigenden Linie haben wir

$$\lambda(x, T)\,a(x, T) > 0. \tag{34}$$

Längs jeder absteigenden Linie gilt:

$$\lambda(x, T)\,\delta(x, T) > 0. \tag{34a}$$

Ist die untersuchte Änderung eine endotherme, so steigen die ansteigenden Linien von links nach rechts an; die absteigenden Linien senken sich von rechts nach links. (Fig. 1.)

Ist die untersuchte Änderung eine exotherme, so erheben sich die ansteigenden Linien von rechts nach links; die absteigenden Linien fallen von links nach rechts. (Fig. 2.)

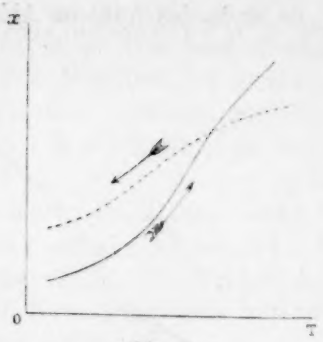


Fig. 1.

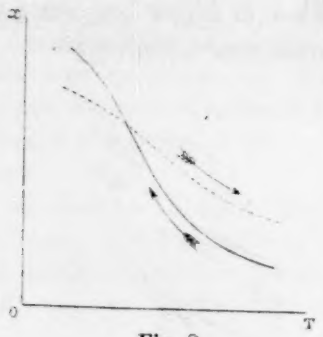


Fig. 2.

Gemäss den Gleichungen (32) und (32a) gehen die Ungleichungen (34) und (34a) über in

$$\frac{\lambda(x,T)\dfrac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}}{\dfrac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x^2}+g(x,T)}<0,$$

$$\frac{\lambda(x,T)\dfrac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}}{\dfrac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x^2}-g(x,T)}<0.$$

Die Ungleichungen (29) und (29a) zeigen uns, dass, damit letztere Ungleichungen erfüllt seien, es notwendig und genügend ist, wenn im ganzen Gebiete der x- und T-Werte die Ungleichung

$$\lambda(x,T)\frac{\partial^2\Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}<0 \qquad (35)$$

besteht.

§ 6. Geschlossene Kreisprozesse. — Natürliche Zustandslinie.

Eine bei konstantem Drucke stattfindende Umwandlung des Systems wird in der Ebene der (x,T) durch eine gebrochene Linie dargestellt, die aus Teilen von auf- und absteigenden Linien besteht.

Es ist möglich, dass nach einer solchen Umwandlung die Veränderlichen x und T auf ihre ursprünglichen Werte zurückgekommen sind; die Umwandlung stellt dann einen geschlossenen Kreisprozess dar (Fig. 3).

Die Möglichkeit geschlossener Kreisprozesse überhaupt setzt die Möglichkeit einfacher geschlossener Kreisprozesse voraus; solche bestehen aus einer einzigen aufsteigenden und einer einzigen absteigenden Linie (Fig. 4), die sich nur in zwei Punkten A und B schneiden, welche man die Spitzen des Kreisprozesses nennt. Dies kann durch ein

ähnliches Verfahren bewiesen werden, wie es in der früheren Abhandlung angewendet worden ist.

Fig. 3.

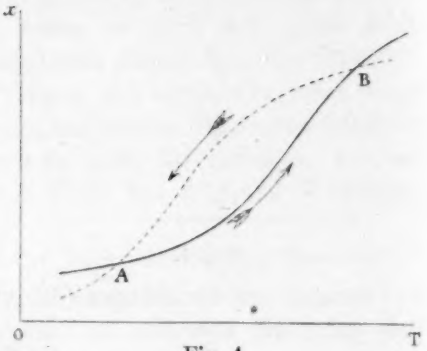


Fig. 4.

Es ist leicht zu sehen, dass die Grösse

$$\alpha(x, T) - \delta(x, T)$$

an den beiden Spitzen eines geschlossenen einfachen Kreisprozesses entgegengesetzte Vorzeichen haben muss. Nun geben die Gleichungen (32) und (32a):

$$\alpha(x,T) - \delta(x,T) = \frac{2\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\, \partial T} g(x,T)}{\left[\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}\right]^2 - [g(x,T)]^2}. \qquad (36)$$

Diese Gleichung kann man noch schreiben:

$$\lambda(x,T)[\alpha(x,T) - \delta(x,T)] = \frac{2\lambda(x,T)\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x\, \partial T}\, g(x,T)}{\left[\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}\right]^2 - [g(x,T)]^2}. \qquad (37)$$

Wenn wir die Ungleichungen (29), (29a) und (33) in Rechnung ziehen, zeigt uns diese Gleichung, dass die Grösse

$$\lambda(x,T)\left[\alpha(x,T) - \delta(x,T)\right]$$

in jedem Punkte (T, x) ein entgegengesetztes Vorzeichen wie die Grösse $g(x, T)$ hat.

Die Grösse $\lambda(x, T)$ hat im ganzen Gebiete der zugänglichen Werte von x und T ein konstantes Vorzeichen. Der soeben abgeleitete Satz bringt also folgende Schlussfolgerung mit sich:

An den beiden Spitzen eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses hat die Funktion $g(x, T)$ entgegengesetzte Vorzeichen.

Wenn man sich erinnert, dass die Möglichkeit geschlossener Kreis-

prozesse an die Möglichkeit einfacher geschlossener Kreisprozesse gebunden ist, so kann man offenbar die folgenden Sätze aussprechen:

Die Möglichkeit geschlossener Kreisprozesse ist im zugänglichen Gebiete der (T,x)-Ebene an die Existenz einer reellen Linie gebunden, welche durch die Gleichung:

$$g(x,T)=0 \qquad (38)$$

bestimmt ist. Diese Linie teilt die Ebene in zwei Gebiete, welche entgegengesetzten Vorzeichen der Funktion $g(x,T)$ entsprechen. Die beiden Spitzen eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses befinden sich niemals zugleich in demselben Gebiete.

Wir werden sagen, dass jedes System von (T,x)-Werten, welches die Gleichung (38) erfüllt, einem natürlichen Zustand des Systemes entspricht; die durch diese Gleichung dargestellte Linie ist die natürliche Zustandslinie.

Die Gleichungen (36) und (38) zeigen uns, dass in jedem Punkt der natürlichen Zustandslinie die aufsteigende und die absteigende Linie Tangenten zu einander sind.

Da die beiden Spitzen eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses auf verschiedenen Seiten der natürlichen Zustandslinie liegen, so trifft jede Seite dieses Kreisprozesses die natürliche Zustandslinie in einer ungeraden Anzahl von Punkten. Wir werden nun von jetzt an den Namen „einfache geschlossene Kreisprozesse" ausschliesslich auf solche Kreisprozesse anwenden, bei welchen jede Seite die natürliche Zustandslinie nur in einem einzigen Punkte trifft.

Über die natürliche Zustandslinie will ich folgende Hypothese[1]) machen:

Hypothese: Das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturveränderung lässt sich auch auf die Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturveränderung ausdehnen.

Oder ausführlicher: Bei einer endothermen Umwandlung erfahren die beiden Veränderlichen x und T Änderungen von

---

[1]) Nachträgliche Anmerkung des Verfassers: Die in Abhandlung I (Diese Ztschr. 22, 545) gegebenen Betrachtungen, zu denen ich erst nach Erscheinen der französischen, hier in Übersetzung vorliegenden Abhandlung II gelangt bin, zeigen allerdings, dass diese Hypothese bei den unbeständigen natürlichen Zuständen durch die umgekehrte ersetzt werden muss. Der Leser wird ohne Mühe die kleinen Veränderungen selbst vornehmen können, die hierdurch entstehen und die zudem für die Theorie der Umwandlungen des Schwefels ohne Belang sind.

gleichen Vorzeichen, wenn man bei konstantem Druck aus einem natürlichen Zustand in einen diesem unendlich nahen natürlichen Zustand übergeht.

Bei einer exothermen Umwandlung erfahren die beiden Veränderlichen x und T Änderungen von entgegengesetzten Vorzeichen, wenn man bei konstantem Druck aus einem natürlichen Zustand in einen diesem unendlich nahen natürlichen Zustand übergeht.

Es seien (x, T) und $(x + \Delta x, T + \Delta T)$ zwei einander unendlich nahe benachbarte Punkte der natürlichen Zustandslinie. Die vorstehende Hypothese kommt dann auf den Satz hinaus: In jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie ist

$$\lambda (x, T) \frac{\Delta x}{\Delta T} > 0. \tag{39}$$

Da der Quotient $\frac{\Delta x}{\Delta T}$ nichts anderes als der Winkelkoëffizient der Tangente an die natürliche Zustandslinie ist, so lassen sich aus Ungleichung (39) die folgenden Schlüsse ziehen:

Ist die untersuchte Änderung endotherm, so steigt die natürliche Zustandslinie NN' von links nach rechts an. (Fig. 5.)

Ist die untersuchte Änderung exotherm, so senkt sich die natürliche Zustandslinie NN' von links nach rechts herab. (Fig. 6.)

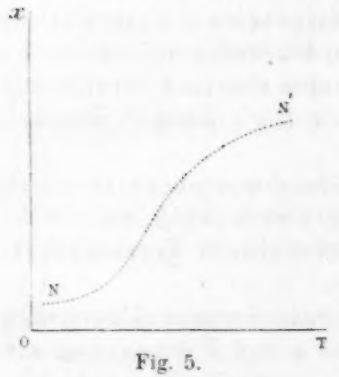


Fig. 5.

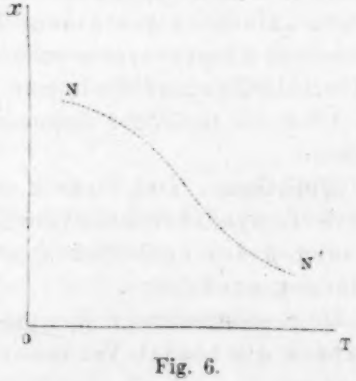


Fig. 6.

Die Gleichungen:
$$g(x, T) = 0$$
$$g(x + \Delta x, T + \Delta T) = 0$$

geben
$$\frac{\Delta x}{\Delta T} = - \frac{\frac{\partial g(x, T)}{\partial T}}{\frac{\partial g(x, T)}{\partial x}}. \tag{40}$$

Daher kann man die Ungleichung (39) noch schreiben:

$$\lambda(x,T)\,\frac{\frac{\partial g(x,T)}{\partial T}}{\frac{\partial g(x,T)}{\partial x}} < 0. \tag{41}$$

§ 7. Unterschied der beiden Systemarten. Beständigkeit oder Unbeständigkeit der natürlichen Zustände.

Die Funktion $g(x,T)$ ist gleich 0 in allen Punkten der natürlichen Zustandslinie. Diese Linie teilt die Ebene in zwei Gebiete, in jedem dieser Gebiete hat $g(x,T)$ ein unveränderliches Vorzeichen, das Vorzeichen von $g(x,T)$ im einen Gebiete ist entgegengesetzt demjenigen von $g(x,T)$ im andern Gebiete. Daher muss das untersuchte System offenbar einer der beiden folgendermassen zu definierenden Arten angehören:

Erste Art: Die Funktion $g(x,T)$ ist negativ im Gebiete unterhalb der natürlichen Zustandslinie und positiv im Gebiete oberhalb der natürlichen Zustandslinie. Es ist, mit andern Worten, in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie

$$\frac{\partial g(x,T)}{\partial x} > 0. \tag{42}$$

Zweite Art: Die Funktion $g(x,T)$ ist positiv im Gebiete unterhalb der natürlichen Zustandslinie und negativ im Gebiete oberhalb der natürlichen Zustandslinie. Es ist, mit andern Worten, in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie

$$\frac{\partial g(x,T)}{\partial x} < 0. \tag{42a}$$

In § 6 fanden wir, dass das Produkt

$$\lambda(x,T)\left[\alpha(x,T) - \delta(x,T)\right]$$

in jedem Punkte ein entgegengesetztes Vorzeichen wie die Funktion $g(x,T)$ hatte.

Gegeben sei ein einfacher geschlossener Kreisprozess. Erste Spitze heisse diejenige, welche unterhalb, und zweite Spitze diejenige, welche oberhalb der natürlichen Zustandslinie liegt. Bei einer Zusammenfassung der hier soeben in Erinnerung gebrachten Beziehungen wird man finden, dass die Grösse

$$\alpha(x,T) - \delta(x,T)$$

folgende Vorzeichen an den beiden Spitzen eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses erhält:

		Vorzeichen von $(\alpha-\delta)$ an der ersten Spitze eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses:	Vorzeichen von $(\alpha-\delta)$ an der zweiten Spitze eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses:
Erste Art	Endotherme Änderung $\lambda>0$	$\alpha-\delta>0$	$\alpha-\delta<0$
	Exotherme Änderung $\lambda<0$	$\alpha-\delta<0$	$\alpha-\delta>0$
Zweite Art	Endotherme Änderung $\lambda>0$	$\alpha-\delta<0$	$\alpha-\delta>0$
	Exotherme Änderung $\lambda<0$	$\alpha-\delta>0$	$\alpha-\delta<0$

(43)

Wir werden sehen, dass sich die Systeme erster Art von den Systemen zweiter Art durch ein sehr wichtiges physikalisches Merkmal unterscheiden.

Gegeben sei ein System, das lange Zeit bei nahezu konstantem Druck und bei nahezu konstanter Temperatur gehalten worden ist. Wir wollen annehmen, dass der Anfangszustand dieses Systems kein natürlicher Zustand sei. Die Temperatur T möge sehr kleine und sehr zahlreiche Schwankungen um einen konstanten Wert Θ herum erfahren, der Druck π erfahre sehr kleine und sehr zahlreiche Schwankungen um einen konstanten Wert ω herum.

Für jeden unendlich kurzen Zeitraum kann man die allgemeine Beziehung schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial T}\,dT+\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x\,\partial\pi}\,d\pi+\frac{\partial^2\Phi(x,\pi,T)}{\partial x^2}\,dx\\ +g(x,\pi\,T)\mid dx\mid=0.\end{aligned}\right\}\qquad(26)$$

Es sei t_0 die Anfangszeit, t_1 sei ein auf t_0 folgender Zeitpunkt. Wir können stets t_1 genügend nahe an t_0 wählen, so dass in dem Zeitraume zwischen t_0 und t_1 das System die natürliche Zustandslinie noch nicht überschritten hat. Integrieren wir die vorstehende Gleichung von $t=t_0$ bis $t=t_1$, so haben wir

$$\left[\frac{\partial\Phi(x,\pi,T)}{\partial x}\right]_{t=t_0}^{t=t_1}+\int_{t_0}^{t_1}g(x,\pi,T)\mid dx\mid=0.\qquad(44)$$

Es seien x_0 und x_1 die Werte der Veränderlichen x für $t=t_0$ und $t=t_1$, während π und T in jedem Augenblicke nur sehr wenig von

ω und Θ verschiedene Werte haben mögen. Unter Vernachlässigung von nur sehr kleinen Grössen wird man die Gleichung (44) auch in folgender Form schreiben können:

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \omega, \Theta)}{\partial x_1} - \frac{\partial \Phi(x_0, \omega, \Theta)}{\partial x_0} + \int_{t_0}^{t_1} g(x, \omega, \Theta) \mid dx \mid = 0. \qquad (45)$$

Man kann ferner schreiben:

$$\frac{\partial \Phi(x_1, \omega, \Theta)}{\partial x_1} - \frac{\partial \Phi(x_0, \omega, \Theta)}{\partial x_0} = \frac{\partial^2 \Phi(\xi, \omega, \Theta)}{\partial \xi^2} (x_1 - x_0), \qquad (46)$$

worin ξ ein Wert von x ist, der zwischen x_0 und x_1 liegt.

Ebenso kann man schreiben:

$$\int_{t_0}^{t_1} g(x, \omega, \Theta) \mid dx \mid = g(X, \omega, \Theta) \int_{t_0}^{t_1} \mid dx \mid, \qquad (47)$$

worin X ein andrer Wert von x ist, der zwischen x_0 und x_1 liegt.

Nach den Gleichungen (46) und (47) wird aus Gleichung (45):

$$x_1 - x_0 = - \frac{g(X, \omega, \Theta)}{\frac{\partial^2 \Phi(\xi, \omega, \Theta)}{\partial \xi^2}} \int_{t_0}^{t_1} \mid dx \mid . \qquad (48)$$

Da die Schwankungen der Temperatur und des Druckes zwar sehr klein aber zugleich sehr zahlreich sind, so kann die Grösse $\int_{t_0}^{t_1} \mid dx \mid$ im allgemeinen nicht sehr klein sein.

Da ferner das System keinen natürlichen Zustand durchlaufen hat, so ist die Grösse $g(X, \omega, \Theta)$ sicherlich von 0 verschieden. Die Gleichung (48) liefert uns also folgendes erstes Theorem:

Gegeben sei in einem vom natürlichen verschiedenen Zustande ein System, dessen Druck und Temperatur man nahezu konstant erhalte. Alsdann werden die sehr kleinen aber sehr zahlreichen Schwankungen der Temperatur und des Drucks die Veränderliche x so verschieben, dass diese Grösse nach einer endlichen Zeit eine endliche Veränderung erfahren hat.

Unter sonst gleichen Umständen wird die Änderung von x um so grösser sein, je häufiger und grösser die Schwankungen des Druckes π und der Temperatur T sind. So wird sich zum Beispiel x viel schneller ändern, wenn sich der Körper in einem schlecht regulierten Thermostaten befindet, als wenn dieser gut reguliert ist. Es ist hier nicht der Ort,

von der Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems unter gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen zu sprechen. Die Zeit hat keinen direkten Einfluss auf die Umwandlung, sie beeinflusst letztere nur vermittelst der kleinen Änderungen, welche sie in unvermeidlicher Weise den praktisch konstant zu haltenden physikalischen Bedingungen des Versuches erteilt.

Die Grösse $g(X, \omega, \Theta)$ strebt dem Werte 0 zu, wenn der Zustand des Systems sich dem natürlichen Zustande nähert, welcher zum Drucke ω und zur Temperatur Θ gehört. Daher kann man den folgenden Satz aussprechen:

Unter sonst gleichen Umständen ist die Änderung von x um so langsamer, je näher das System einem natürlichen Zustande ist.

Wir kehren nun zur Gleichung (48) zurück:

$\int_{t_0}^{t_1} | dx |$ ist eine notwendig positive Grösse.

Nach der Ungleichung (13) ist ebenso $\frac{\partial^2 \Phi(\xi, \omega, \Theta)}{\partial \xi^2}$ eine positive Grösse.

Die Gleichung (48) zeigt also, dass die Differenz $(x_1 - x_0)$ sicherlich das Vorzeichen von $-g(X, \omega, \Theta)$ hat. Ändert sich aber x von x_0 bis x_1, so ändert $g(x, \omega, \Theta)$ sein Vorzeichen nicht, da das System keinen natürlichen Zustand durchläuft. $g(X, \omega, \Theta)$ hat also dasselbe Vorzeichen wie $g(x_0, \omega, \Theta)$, und wir können den folgenden Satz aussprechen:

Die Grösse $(x_1 - x_0)$ hat entgegengesetztes Vorzeichen wie $g(x_0, \omega, \Theta)$.

Vergleichen wir diesen Satz mit den Merkmalen, durch welche sich die beiden Systemarten unterscheiden, so gelangen wir zu folgenden Schlüssen:

Systeme erster Art. — Man halte ein solches System unter einem nahezu konstanten Drucke und bei einer nahezu konstanten Temperatur. Liegt der Anfangszustand des Systems unterhalb der natürlichen Zustandslinie, so wächst die Veränderliche x allmählich. Liegt der Anfangszustand des Systems oberhalb der natürlichen Zustandslinie, so nimmt die Veränderliche x allmählich ab.

Systeme zweiter Art. — Man halte ein solches System unter einem nahezu konstanten Drucke und bei einer nahezu

konstanten Temperatur. Liegt der Anfangszustand des Systems unterhalb der natürlichen Zustandslinie, so nimmt die Veränderliche x allmählich ab. Liegt der Anfangszustand des Systems oberhalb der natürlichen Zustandslinie, so wächst die Veränderliche x allmählich.

Diese beiden Sätze lassen sich in dem folgenden zusammenfassen:

Man halte ein System unter einem nahezu konstanten Druck und bei einer nahezu konstanten Temperatur.

Ein System **erster Art** ändert unter diesen Umständen seinen Zustand in dem Sinne, dass es sich mehr und mehr dem zu diesem Druck und zu dieser Temperatur gehörigen natürlichen Zustande nähert.

Ein System **zweiter Art** dagegen ändert unter diesen Umständen seinen Zustand in dem Sinne, dass es sich mehr und mehr von diesem natürlichen Zustande entfernt.

Man kann auch noch kürzer aber weniger genau sagen:

Bei einem nahezu konstanten Drucke und einer nahezu konstanten Temperatur ist der natürliche Zustand ein beständiger Zustand für die Systeme **erster Art**, dagegen ein unbeständiger für die Systeme **zweiter Art.**

§ 8. Sinn eines geschlossenen Kreisprozesses.

Der Umriss eines geschlossenen Kreisprozesses kann so durchlaufen werden, dass ein Beobachter, welcher den beschreibenden Punkt begleitet, die von dem Umrisse begrenzte Fläche beständig zu seiner Linken oder beständig zu seiner Rechten hat. Im ersten Falle heisst der Kreisprozess linksläufig, im zweiten Falle rechtsläufig.

Betrachten wir im besonderen die einfachen geschlossenen Kreisprozesse.

Ist die untersuchte Umwandlung endotherm, so hat jeder einfache linksläufige Kreisprozess die Anordnung von Fig. 7, jeder einfache rechtsläufige Kreisprozess die Anordnung von Fig. 8.

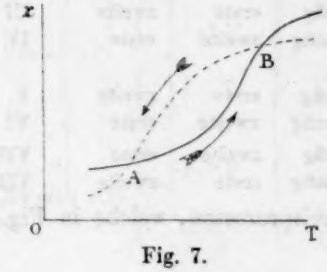


Fig. 7.

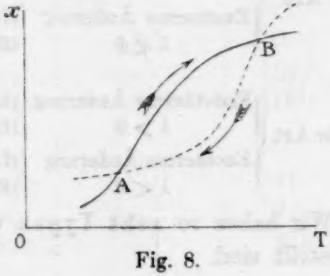


Fig. 8.

Ist die untersuchte Umwandlung exotherm, so hat jeder einfache linksläufige Kreisprozess die Anordnung von Fig. 9, jeder einfache rechtsläufige Kreisprozess die Anordnung von Fig. 10.

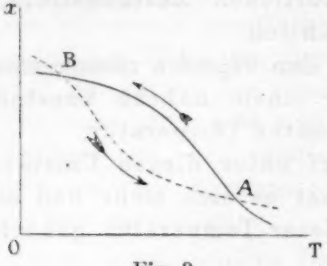


Fig. 9.

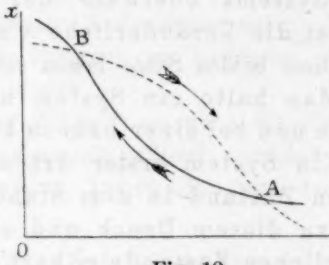


Fig. 10.

Wir wollen untere Spitze eines geschlossenen einfachen Kreisprozesses diejenige nennen, welche dem kleinsten x-Werte entspricht, und obere Spitze diejenige, welche dem grössten x-Werte entspricht. Wir können den folgenden Satz aussprechen:

Ein einfacher Kreisprozess ist linksläufig, wenn die Differenz $(\alpha - \delta)$ negativ an der unteren Spitze und positiv an der oberen Spitze ist. Er ist rechtsläufig, wenn die Differenz $(\alpha - \delta)$ positiv an der unteren Spitze und negativ an der oberen Spitze ist.

Die erste Spitze eines einfachen Kreisprozesses kann zugleich die untere Spitze sein, in welchem Falle die zweite Spitze die obere ist. Oder es kann auch im Gegenteil die erste Spitze die obere sein, während die zweite Spitze die untere ist. Durch Verbindung des vorstehenden Satzes mit den Ungleichungen (43) erhalten wir darüber folgende Regeln:

		Sinn des Kreisprozesses	Ordnung der Spitze, wenn sie ist eine		Nummer des Kreisprozesses
			untere	obere	
Erste Art	Endotherme Änderung $\lambda > 0$	Linksläufig	zweite	erste	I
		Rechtsläufig	erste	zweite	II
	Exotherme Änderung $\lambda < 0$	Linksläufig	erste	zweite	III
		Rechtsläufig	zweite	erste	IV
Zweite Art	Endotherme Änderung $\lambda > 0$	Linksläufig	erste	zweite	V
		Rechtsläufig	zweite	erste	VI
	Exotherme Änderung $\lambda < 0$	Linksläufig	zweite	erste	VII
		Rechtsläufig	erste	zweite	VIII

Wir haben so acht Typen von Kreisprozessen, welche in Fig. 11 dargestellt sind.

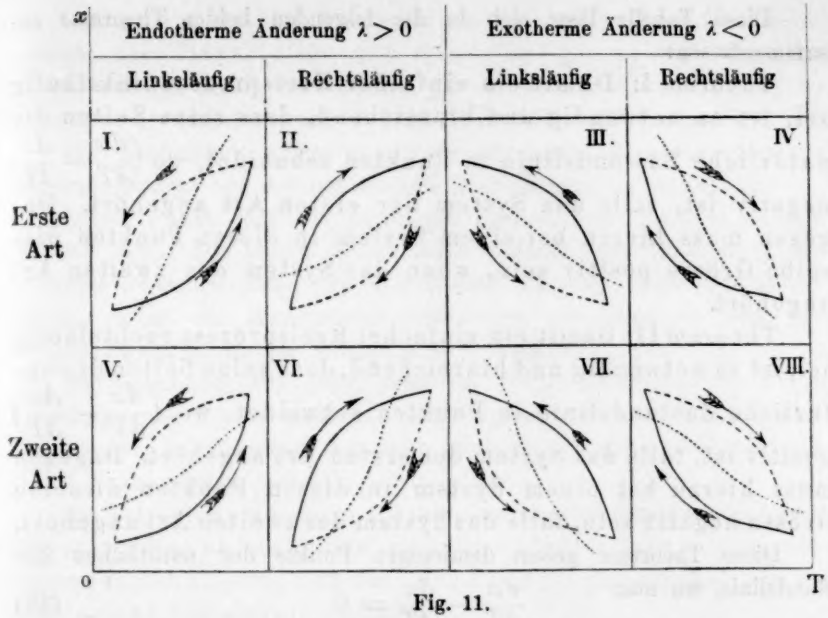


Fig. 11.

Betrachten wir einen Punkt der natürlichen Zustandslinie. In diesem Punkte haben α und δ einen gemeinsamen Wert, welchen wir mit $\frac{dx}{dT}$ bezeichnen wollen. Man sieht leicht, dass an den beiden Punkten, in welchen der Umriss eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses die natürliche Zustandslinie trifft, die Differenz $\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}$ dasselbe Vorzeichen hat.

Ein Blick auf die Fig. 11 zeigt uns leicht, dass dieses Vorzeichen in jedem der acht zu betrachtenden Fälle das folgende ist:

		Sinn des Kreisprozesses	Vorzeichen von $\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}$	Nummer des Kreisprozesses
Erste Art	$\lambda > 0$	Linksläufig	−	I
		Rechtsläufig	+	II
	$\lambda < 0$	Linksläufig	−	III
		Rechtsläufig	+	IV
Zweite Art	$\lambda > 0$	Linksläufig	+	V
		Rechtsläufig	−	VI
	$\lambda < 0$	Linksläufig	+	VII
		Rechtsläufig	−	VIII

Diese Tabelle lässt sich in die folgenden beiden Theoreme zusammenfassen:

Theorem I: Damit ein einfacher Kreisprozess linksläufig sei, ist es notwendig und hinreichend, dass seine Seiten die natürliche Zustandslinie in Punkten schneidet, wo $\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right)$ negativ ist, falls das System der ersten Art angehört. Dagegen muss hierzu bei einem System in diesen Punkten dieselbe Grösse positiv sein, wenn das System der zweiten Art angehört.

Theorem II: Damit ein einfacher Kreisprozess rechtsläufig sei, ist es notwendig und hinreichend, dass seine Seiten die natürliche Zustandslinie in Punkten schneidet, wo $\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right)$ positiv ist, falls das System der ersten Art angehört. Dagegen muss hierzu bei einem System in diesen Punkten dieselbe Grösse negativ sein, falls das System der zweiten Art angehört.

Diese Theoreme geben demjenigen Punkte der natürlichen Zustandslinie, wo man

$$\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} = 0 \qquad (49)$$

hat, eine besondere Wichtigkeit.

Wir wollen diesen Punkt den Durchgangspunkt nennen und mit dem Buchstaben π (Fig. 12) bezeichnen.

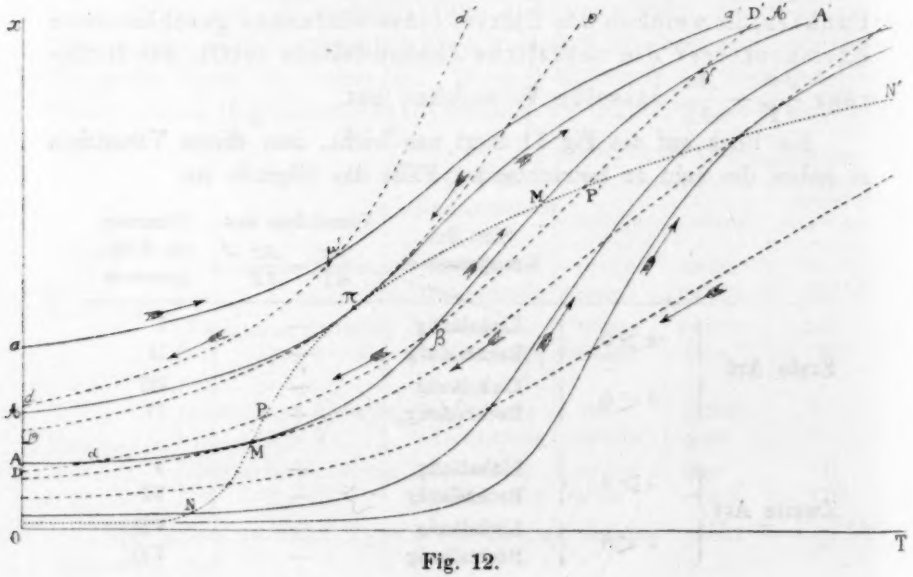


Fig. 12.

Damit ein System beide Arten von einfachen Kreisprozessen, also linksläufige und rechtsläufige, geben kann, ist es notwendig und zureichend, dass wenigstens ein Durchgangspunkt auf der natürlichen Zustandslinie vorhanden ist.

Der Einfachheit wegen wollen wir annehmen, dass ein einziger Durchgangspunkt auf der natürlichen Zustandslinie vorhanden ist.

Dieser Punkt teilt die natürliche Zustandslinie in zwei Zweige: $N\pi$ und $\pi N'$. Die beiden Seiten eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses schneiden immer ein und denselben Zweig. Schneiden sie den ersten, so ist der Kreisprozess linksläufig; schneiden sie aber den zweiten Zweig, so ist der Kreisprozess rechtsläufig.

Die Gleichung (49) zeigt, dass im Durchgangspunkte π die aufsteigende Linie und die absteigende Linie nicht allein Tangenten aneinander, sondern auch Tangenten an die natürliche Zustandslinie sind.

Es ist leicht zu sehen, dass ausserdem im Durchgangspunkt π die aufsteigende und die absteigende Linie miteinander oskulieren, und dass der Punkt π der einzige ist, wo eine solche Oskulation auftritt.

Der Winkelkoëffizient $\alpha\,(x, T)$ der Tangente an eine aufsteigende Linie ist gegeben durch die Gleichung

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} + g\,(x,T)\right] \alpha\,(x,T) + \frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T} = 0. \qquad (32)$$

Der Winkelkoëffizient $\delta\,(x, T)$ der Tangente an die absteigende Linie, welche durch denselben Punkt (T, x) geht, ist gegeben durch die Gleichung:

$$\left[\frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2} - g\,(x,T)\right] \delta\,(x,T) + \frac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T} = 0. \qquad (32a)$$

Diese Gleichungen ergeben differentiiert:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + g\right)\frac{d\alpha}{dT} + \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} + \frac{\partial g}{\partial x}\right)\alpha^2 + \left(2\,\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2\,\partial T} + \frac{\partial g}{\partial T}\right)\alpha + \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x\,\partial T^2} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - g\right)\frac{d\delta}{dT} + \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^3} - \frac{\partial g}{\partial x}\right)\delta^2 + \left(2\,\frac{\partial^3 \Phi}{\partial x^2\,\partial T} - \frac{\partial g}{\partial T}\right)\delta + \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x\,\partial T^2} = 0.$$

In einem Punkte der natürlichen Zustandslinie hat man:

$$g(x,T) = 0,\ \alpha(x,T) = \delta(x,T) = \frac{dx}{dT},$$

so dass die vorstehenden Gleichungen die folgende ergeben:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\left(\frac{d\alpha}{dT} - \frac{d\delta}{dT}\right) + 2\left(\frac{\partial g}{\partial x}\,\frac{dx}{dT} + \frac{\partial g}{\partial T}\right)\frac{dx}{dT} = 0.$$

Man hat aber:

$$\frac{\Delta x}{\Delta T} = -\frac{\frac{\partial g}{\partial T}}{\frac{\partial g}{\partial x}}. \tag{40}$$

Die vorstehende Gleichung lässt sich also schreiben:

$$\frac{d\alpha}{dT} - \frac{d\delta}{dT} = \frac{2\frac{\partial g}{\partial x}\frac{dx}{dT}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}}\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right).$$

Da die drei Grössen

$$\frac{\partial g}{\partial x}, \quad \frac{dx}{dT}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$$

weder null noch unendlich im Gebiete der zugänglichen (x, T)-Werte werden, so ist es offenbar für die Gültigkeit der Gleichung

$$\frac{d\alpha}{dT} - \frac{d\delta}{dT} = 0$$

notwendig und hinreichend, dass man

$$\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} = 0$$

hat, wodurch das ausgesprochene Theorem bewiesen ist.

Wir wollen die aufsteigende Linie $\mathcal{A}\mathcal{A}'$ betrachten, welche durch den Punkt π geht. Sie berührt in diesem Punkt die natürliche Zustandslinie. Wir wollen sie die aufsteigende Durchgangslinie nennen.

Die aufsteigende Durchgangslinie teilt das Bündel der aufsteigenden Linien in zwei Teilbündel.

Die aufsteigenden Linien AA' des ersten Teilbündels treffen die natürliche Zustandslinie in zwei verschiedenen Punkten M und M', welche alle beide gegen den Punkt π hinstreben, wenn die Linie AA' der Durchgangslinie $\mathcal{A}\mathcal{A}'$ naherückt. Diese beiden Treffpunkte existieren nicht mehr bei einer aufsteigenden Linie aa' des zweiten Teilbündels.

Wir wollen jetzt die absteigende Linie $\mathcal{D}'\mathcal{D}$ betrachten, welche im Punkte π die natürliche Zustandslinie berührt. Wir nennen sie die absteigende Durchgangslinie.

Die absteigende Durchgangslinie teilt das Bündel der absteigenden Linien in zwei Teilbündel.

Eine absteigende Linie $D'D$ des ersten Teilbündels trifft die natürliche Zustandslinie in zwei verschiedenen Punkten P und P',

welche alle beide nach dem Punkte π hinstreben, wenn die Linie $D'D$ sich nach der absteigenden Durchgangslinie $\mathfrak{D}'\mathfrak{D}$ hin verschiebt. Diese beiden Treffpunkte existieren nicht mehr bei einer absteigenden Linie $d'd$ des zweiten Teilbündels.

Eine aufsteigende Linie AA' des ersten Teilbündels und eine absteigende Linie $D'D$ des ersten Teilbündels treffen sich in drei verschiedenen Punkten α, β, γ, welche alle drei im Punkte π zusammenfallen, wenn die Linien AA' und DD' die zugehörigen Durchgangslinien $\mathfrak{A}'\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{D}'\mathfrak{D}$ erreichen. Jene drei Punkte sind Spitzen zweier einfacher geschlossener Kreisprozesse $\alpha\beta$ und $\beta\gamma$. Der eine Kreisprozess $\alpha\beta$ ist linksläufig, der andere $\beta\gamma$ rechtsläufig.

Eine aufsteigende Linie aa' des zweiten Teilbündels und eine absteigende Linie $d'd$ des zweiten Teilbündels treffen sich in einem einzigen Punkte μ, der mit dem Punkte π zusammenfällt, wenn die Linien aa' und $d'd$ an die zugehörigen Durchgangslinien $\mathfrak{A}\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{D}'\mathfrak{D}$ heranrücken. Zwei Linien des zweiten Teilbündels können also keinen einfachen Kreisprozess bilden.

Ebenso kann man weder aus einer aufsteigenden Linie des ersten Teilbündels und einer absteigenden des zweiten Teilbündels, noch aus einer aufsteigenden Linie des zweiten Teilbündels und einer absteigenden des ersten Teilbündels einen geschlossenen Kreisprozess bilden. In einem Falle wie im andern würde eine der Seiten des Kreisprozesses, nämlich diejenige, welche einem zweiten Teilbündel angehört, nicht die natürliche Zustandslinie treffen, was unmöglich ist.

In stetiger Weise kann man von einem linksläufigen Kreisprozess auf einen rechtsläufigen nur durch Vermittlung eines Kreisprozesses übergehen, der im Punkte π verschwindet, weshalb der Name „Durchgangspunkt“ für denselben gerechtfertigt erscheint.

§ 9. Ungleichung von Clausius.

Die Annahme von der Existenz eines Durchgangspunktes und die daraus sich ableitenden Folgerungen werden sicherlich ausgeschlossen durch Aufstellung einer letzten Annahme, die wir hier aussprechen wollen:

Wir wollen berücksichtigen, dass ein geschlossener Kreisprozess, der sich unter konstantem Druck vollzieht, notwendig ein nicht reversibler ist. Man kann sich die Aufgabe stellen, auf diesen Kreisprozess die Ungleichung von Clausius zu verallgemeinern; diese Verallgemeinerung wird aber notwendig eine Annahme ausmachen, da die zum

Beweise der Ungleichung von Clausius erforderlichen Bedingungen nicht von den Systemen erfüllt werden, deren Änderungen wir hier untersuchen. Diese Annahme ist aber durchaus nicht notwendig, da die Gesetze der isothermen Gleichgewichtsverschiebung und der Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung, welche für den Ausschluss der Perpetuum mobile hinreichend sind, fortbestehen könnten, auch ohne dass die Ungleichung von Clausius erfüllt wäre. Aus diesem Grunde haben wir zuerst die Gesamtheit der Theorie entwickelt, ohne von dieser Ungleichung Gebrauch zu machen, deren Richtigkeit wir jetzt annehmen wollen.

Annahme: Es sei dQ die Wärmemenge, welche von einem System entwickelt wird, während es eine elementare Änderung erfährt; T sei die Temperatur des Systems in diesem Augenblick. Für jeden geschlossenen Kreisprozess, der unter konstantem Druck beschrieben wird, gilt die Ungleichung

$$\int \frac{dQ}{T} > 0. \tag{50}$$

Die Gleichung (18) giebt uns:

$$\int \frac{dQ}{T} = -\frac{1}{E}\int \frac{1}{T} d\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right]$$
$$= -\frac{1}{E}\int \frac{1}{T^2}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dT.$$

Die Ungleichung (50) kann man also schreiben:

$$\int \frac{1}{T^2}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dT < 0. \tag{51}$$

Wir wollen annehmen, dass der Kreisprozess, über welchen sich diese Integration erstreckt, aus einer einzigen Schleife gebildet werde.

Ist der Kreisprozess linksläufig, so haben wir

$$\left.\begin{aligned} &\int \frac{1}{T^2}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dT \\ &= -\iint \frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dx\, dT, \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

wobei sich das doppelte Integral über die von dem Kreisprozess begrenzte Fläche erstreckt.

Ist dagegen der Kreisprozess rechtsläufig, so haben wir

$$\left.\begin{aligned} &\int \frac{1}{T^2}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dT \\ &= \iint \frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dx\, dT, \end{aligned}\right\} \tag{52a}$$

wobei sich das doppelte Integral über die von dem Kreisprozess begrenzte Fläche erstreckt.

Im Falle eines linksläufigen Kreisprozesses wird so zufolge der Gleichung (52) aus der Ungleichung (51)

$$\iint \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dx\,dT > 0, \qquad (53)$$

während im Falle eines rechtsläufigen Kreisprozesses zufolge der Gleichung (52a) aus der Ungleichung (51) wird:

$$\iint \frac{1}{T^2} \frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right] dx\,dT < 0. \qquad (53a)$$

Erinnert man sich, dass

$$\lambda(x,T) = \frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right], \qquad (33)$$

so wird aus den Ungleichungen (53) und (53a)

$$\iint \frac{\lambda(x,T)}{T^2} dx\,dT > 0, \qquad (54)$$

$$\iint \frac{\lambda(x,T)}{T^2} dx\,dT < 0. \qquad (54a)$$

$\lambda(x,T)$ hat, wie wir annehmen, im Felde der zugänglichen Werte von x und von T ein unveränderliches Vorzeichen. Ist dieses Vorzeichen $+$, so ist die Ungleichung (54) erfüllt, während die Ungleichung (54a) unmöglich ist. Ist dagegen dieses Vorzeichen $-$, so ist die Ungleichung (54a) erfüllt, während die Ungleichung (54) unmöglich ist.

Die von uns ausgesprochene Annahme bringt also folgenden Satz mit sich:

Ist die untersuchte Änderung eine endotherme, so ist jeder geschlossene, aus einer einzigen Schleife gebildete Kreisprozess linksläufig.

Ist die untersuchte Änderung eine exotherme, so ist jeder geschlossene, aus einer einzigen Schleife gebildete Kreisprozess rechtsläufig.

Wir wollen besonders dieses Theorem auf die einfachen geschlossenen Kreisprozesse anwenden.

Dasselbe zwingt uns, von den acht von uns unterschiedenen Typen einfacher Kreisprozesse (Seite 215) in der Figur 11 vier Typen auszuschliessen, nämlich die Nr. II, III, VI, VII.

Es bleiben also nur noch vier Typen von einfachen, geschlossenen Kreisprozessen, welche auf folgende Weise gekennzeichnet sind:

			Sinn des Kreisprozesses	Nummer des Kreisprozesses
Erste Art	Endotherme Änderung:	$\lambda > 0$	Linksläufig	1
	Exotherme Änderung:	$\lambda < 0$	Rechtsläufig	2
Zweite Art	Endotherme Änderung:	$\lambda > 0$	Linksläufig	3
	Exotherme Änderung:	$\lambda < 0$	Rechtsläufig	4

Diese vier Typen von Kreisprozessen sind in Fig. 13 dargestellt.

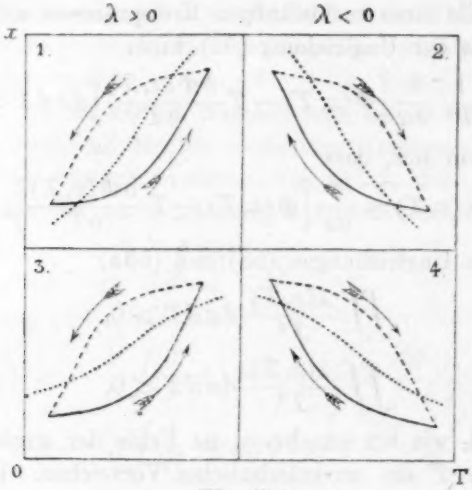


Fig. 13.

An den beiden Treffpunkten eines einfachen geschlossenen Kreisprozesses mit der natürlichen Zustandslinie hat die Differenz

$$\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right)$$

dasselbe Vorzeichen. Wir wollen dieses Vorzeichen mit dem von $\lambda(x, T)$ für die untersuchte Umwandlung und mit dem Vorzeichen von

$$\frac{\partial g(x, T)}{\partial x}$$

längs der ganzen natürlichen Zustandslinie vergleichen. Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass die Systeme erster Art durch die Ungleichung

$$\frac{\partial g(x, T)}{\partial x} > 0 \tag{42}$$

gekennzeichnet sind, während die Systeme zweiter Art das Kennzeichen

$$\frac{\partial g(x, T)}{\partial x} < 0 \tag{42a}$$

haben, so erhalten wir die folgenden Resultate:

Nummer des Kreisprozesses

1. $\frac{\partial g}{\partial x} > 0, \quad \lambda > 0, \quad \frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} < 0,$

2. $\frac{\partial g}{\partial x} > 0, \quad \lambda < 0, \quad \frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} > 0,$

3. $\frac{\partial g}{\partial x} < 0, \quad \lambda > 0, \quad \frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} > 0,$

4. $\frac{\partial g}{\partial x} < 0, \quad \lambda < 0, \quad \frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T} < 0.$

Man kann also den folgenden Satz aussprechen:

Zufolge der Ungleichung von Clausius hat man für jedes System und in jedem Punkte der natürlichen Zustandslinie die Ungleichung:

$$\lambda(x,T)\frac{\partial g(x,T)}{\partial x}\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right) < 0. \tag{55}$$

Wenn man beachtet, dass man hat

$$\left.\begin{aligned} \lambda(x,T) &= \frac{1}{E}\,\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right], \\ \frac{dx}{dT} &= -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

$$\frac{\Delta x}{\Delta T} = -\frac{\dfrac{\partial g(x,T)}{\partial T}}{\dfrac{\partial g(x,T)}{\partial x}}, \tag{40}$$

so lässt sich die Ungleichung (55) auch schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi(x,T) - T\frac{\partial \Phi(x,T)}{\partial T}\right]\cdot\frac{\partial g(x,T)}{\partial x}\cdot\left[\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x\,\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \Phi(x,T)}{\partial x^2}} - \frac{\dfrac{\partial g(x,T)}{\partial T}}{\dfrac{\partial g(x,T)}{\partial x}}\right] > 0. \tag{56}$$

Die Ungleichung (55) zeigt, dass

$$\left(\frac{dx}{dT} - \frac{\Delta x}{\Delta T}\right)$$

dasselbe Vorzeichen längs der ganzen natürlichen Zustandslinie hat, wodurch die Annahme von der Existenz eines Durchgangspunktes ausgeschlossen ist.

II. Kapitel.

Dauernde Änderungen des geschmolzenen Schwefels.

§ 1. Erstarrungspunkt des geschmolzenen Schwefels.

Wenn man den Schwefel nach dem Schmelzen auf verschiedene Temperaturen bringt, um ihn dann abzukühlen und durch Berührung mit einem rhombischen Krystall zum Erstarren zu bringen, so findet man, dass die Erstarrungstemperatur, anstatt wie bei den meisten anderen Stoffen bestimmt zu sein, von den Temperaturen abhängig ist, welche man den flüssigen Schwefel hat durchmachen lassen. Gernez[1]) sagt darüber: „Die Erstarrungstemperatur ist am höchsten, wenn man den Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen hat, z. B. bei 121°; in diesem Falle ist sie 117·4°. Hat man die Flüssigkeit auf 144° gebracht, so ist die Erstarrungstemperatur nur 113·4°; sie fällt auf 112·4°, wenn der Schwefel fünf Minuten auf 170° gehalten worden war, wo er sehr zähe ist und nach Berthelot die grösste Menge von unlöslichem Schwefel bildet. Von diesem Wert steigt sie schnell auf 114·4°, bei welcher Temperatur der auf beliebige Temperaturen zwischen 200° und 447° gebrachte Schwefel erstarrt. Dieser letzte Wert ist nahezu derselbe, welcher der Erstarrung des unlöslichen Schwefels entspricht."

Somit nimmt der flüssige Schwefel, den man erhitzt und dann auf eine dem Schmelzpunkt nahe Temperatur zurückgeführt hat, nicht seinen anfänglichen Zustand wieder an, sondern hat eine dauernde Änderung erfahren, welche von dem Grade der vorgenommenen Erhitzung abhängt, und welche die Erstarrungstemperatur beeinflusst.

Worin besteht diese Änderung?

Die Chemiker nehmen im allgemeinen an, dass der flüssige Schwefel ein Gemisch zweier verschiedener Schwefelarten ist, welche wir mit den Buchstaben S und S' bezeichnen wollen. Bei der Berührung mit einer Spur festen Schwefels wird die überkaltete Flüssigkeit fest, und der entstandene feste Körper besteht seinerseits auch aus zwei verschiedenen Schwefelarten. Die eine von ihnen, S, ist in Schwefelkohlenstoff löslich, die andere, S', darin unlöslich. Es besteht somit eine Masse M von festem oder flüssigem Schwefel aus einer Masse $\mu = \frac{M}{1+x}$ von Schwefel im Zustande S und einer Masse $\mu' = \frac{Mx}{1+x}$ von Schwefel

[1]) Sur la détermination de la température de solidification des liquides et en particulier du soufre: Journ. de Phys. (1) 5, 212 (1876).

im Zustande S'. Das Verhältnis $x = \frac{\mu'}{\mu}$ nennen wir die Konzentration des Schwefels.

Berühren wir den flüssigen überkalteten Schwefel mit einem sehr kleinen Stückchen festen rhombischen Schwefels, so gesteht er zu einer Masse, die das Aussehen von krystallisiertem rhombischen Schwefel hat; sie besteht aber thatsächlich aus einem Gemische der beiden Schwefelarten S und S' in festem Zustande. Der Erstarrungspunkt ist eine Funktion von x, die wir mit $\Theta_1(x)$ bezeichnen wollen.

Die Versuche von Gernez zeigen uns, dass man den höchsten Wert für die Erstarrungstemperatur erhält, wenn man rhombischen Schwefel anwendet, der durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt und dadurch von jeder Spur unlöslichen Schwefels befreit ist, und wenn man ihn bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, um möglichst wenig unlöslichen Schwefel zu erzeugen. Man darf daher annehmen, dass $\Theta_1(x)$ seinen höchsten Wert OM_0 für $x = 0$ haben wird. (Fig. 14.) Von dort nimmt $\Theta_1(x)$ ab, um einen kleinsten Wert zu erreichen, der nach Gernez bei 112·4° liegt; dieser Wert $X_1 m$ wird für einen gewissen Wert von x erreicht, den wir X_1 nennen wollen. Wenn x weiter zunimmt, so wächst auch $\Theta_1(x)$; bei unbegrenztem Anwachsen von x nähert sich $\Theta_1(x)$ dem Erstarrungspunkt OM_1 des unlöslichen Schwefels, den man durch Erschöpfen von Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff erhält.

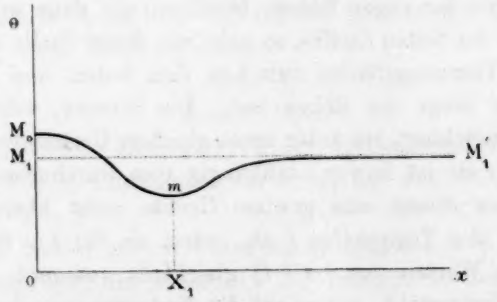


Fig. 14.

Wenn man die Oberfläche der überkalteten Flüssigkeit statt mit einem rhombischen Krystall mit einem monoklinen berührt, so krystallisiert der Schwefel auch in der monoklinen Form; auch der so erhaltene Schwefel ist ein Gemenge zweier Schwefelarten S und S'. Die Erstarrungstemperatur wird eine Funktion $\Theta_2(x)$ von x sein, die von $\Theta_1(x)$ verschieden ist. Die Versuche von Gernez zeigen, dass der

Gang der Funktion $\Theta_2(x)$ dem der Funktion $\Theta_1(x)$ ähnlich ist; indessen ist der x-Wert, der ihrem Minimum entspricht, nicht notwendig gleich X_1, wir bezeichnen ihn mit X_2.

Endlich kann man die Oberfläche des überkalteten Schwefels mit einem Stück der neuen, von Gernez entdeckten Schwefelart[1]), die er perlmutterartigen Schwefel genannt hat, berühren. Der Erstarrungspunkt wird eine neue Funktion $\Theta_3(x)$ von x sein. Wenn auch diese Funktion nicht experimentell bestimmt worden ist, so führt die Betrachtung der Thatsachen, von denen im nächsten Paragraphen die Rede sein wird, zu der Annahme, dass die Funktion $\Theta_3(x)$ ebenso wie die beiden anderen $\Theta_1(x)$ und $\Theta_2(x)$ mit einer Abnahme von $x=0$ ab beginnen und durch ein Minimum gehen wird, worauf sie sich einem Grenzwerte bei unbegrenzt zunehmendem x nähert. Der Wert von x, für welchen $\Theta(x)$ durch das Minimum geht, braucht weder mit X_1 noch mit X_2 zusammenzufallen; wir wollen ihn mit X_3 bezeichnen.

§ 2. Dauer der Erstarrung des überkalteten Schwefels.

Die dauernden Veränderungen, die der flüssige Schwefel durch das Erhitzen erfährt, können durch ein anderes Verfahren ersichtlich gemacht werden, wodurch es Gernez ermöglicht wurde, alle Eigentümlichkeiten dieser Umwandlung zu untersuchen.

Nehmen wir einen Stoff, dessen Schmelzpunkt einen gewissen Wert Θ hat; überkalten wir ihn flüssig auf eine Temperatur t, die unterhalb Θ liegt, innerhalb einer engen Röhre; berühren wir dann seine Oberfläche mit einer Spur des festen Stoffes, so geht von dieser Stelle die Erstarrung aus, und die Trennungsfläche zwischen dem festen und dem flüssigen Stoffe schreitet längs der Röhre fort. Die Strecke, welche sie in gegebener Zeit zurücklegt, ist unter sonst gleichen Umständen proportional der Zeit selbst; sie ist ferner unabhängig vom Durchmesser der Röhre, wenigstens wenn dieser eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Sie hängt nur von der Temperatur t ab, indem sie für $t=\Theta$ null ist und mit steigenden Werten von $(\Theta-t)$ gleichfalls zunimmt. Gernez hat diese Gesetze festgestellt, indem er die Erstarrungsgeschwindigkeit des Phosphors[2]) untersuchte.

Diese im allgemeinen sehr einfachen Erscheinungen werden sehr verwickelt im Falle des Schwefels.

Wir nehmen beispielsweise an, dass wir den Schwefel durch Berührung mit einem rhombischen Krystall erstarren lassen. Um eine ge-

[1]) Journ. de Phys. (2) **3**, 58 (1884). [2]) Journ. de Phys. (2) **2**, 159 (1883).

gebene Strecke, z. B. 1 cm zurückzulegen, wird die Trennungsfläche eine bestimmte Zeit Δ_1 brauchen. Bei einer Temperatur t, die unterhalb der Schmelztemperatur $\Theta_1(x)$ liegt, wird Δ_1 von x und von $[\Theta_1(x) - t]$ abhängen. Man kann von den Versuchen genügend Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dass Δ_1 nicht explizit von x abhängt, und demgemäss setzt

$$\Delta_1 = f_1[\Theta_1(x) - t],$$

wo $f_1(\zeta)$ eine Funktion ist, die für $\zeta = 0$ unendlich wird und bei zunehmendem ζ beständig abnimmt.

Die Temperatur t soll auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Dann wird Δ_1 seinen kleinsten Wert OP_0 (Fig. 15) für $x = 0$ annehmen, wird mit x wachsen, solange dies unterhalb X_1 bleibt, für diesen Wert von x durch ein Maximum Op gehen, darauf abnehmen und sich, wenn x unbegrenzt zunimmt, einer endlichen Grenze OP_1 nähern, die oberhalb OP_0 liegt.

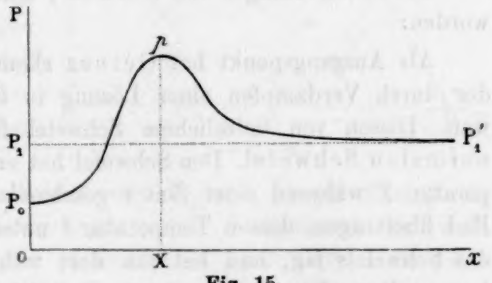


Fig. 15.

Statt die Oberfläche des überkalteten Schwefels mit einem rhombischen Krystall zu berühren, kann man einen monoklinen oder ein Stück perlmutterartigen Schwefels nehmen, man beobachtet dann verschiedene Werte Δ_2 und Δ_3 der für die Erstarrung von 1 cm erforderlichen Zeit. Man kann schreiben:

$$\Delta_2 = f_2[\Theta_2(x) - t],$$
$$\Delta_3 = f_3[\Theta_3(x) - t].$$

Bei gegebener Temperatur t des überkalteten flüssigen Schwefels werden Δ_2 und Δ_3 Funktionen von x. Δ_2 hat sein Maximum für $x = X_2$ und Δ_3 für $x = X_3$.

Die in diesen beiden Paragraphen gegebenen Grundlagen werden uns nun erlauben, die dauernden Änderungen zu untersuchen, die der flüssige Schwefel erfährt.

§ 3. Postulate. — Reihenfolge der experimentellen Untersuchungen.

Wir werden voraussetzen, dass die im ersten Kapitel entwickelten Betrachtungen auf die Umwandlung des Schwefels S in Schwefel S' Anwendung finden können.

Der Versuch hat gezeigt, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Umwandlung des Schwefels S in S' von einer bedeutenden Wärmeaufnahme begleitet ist. Die untersuchte Änderung ist also eine endotherme Änderung. Dies ist das erste Postulat.

Ferner setzen wir das zweite Postulat voraus: Die Umwandlung des Schwefels S in S' innerhalb der Flüssigkeit ist eine Umwandlung erster Art.

Diese beiden Postulate genügen, um alle von der Beobachtung aufgedeckten Thatsachen zu erklären.

Die Beobachtungen von Gernez[1]) sind folgendermassen ausgeführt worden:

Als Ausgangspunkt hat Gernez rhombischen Schwefel genommen, der durch Verdampfen einer Lösung in Schwefelkohlenstoff gewonnen war. Diesen von unlöslichem Schwefel freien Stoff nennen wir den normalen Schwefel. Den Schwefel hat er in einem Bade von der Temperatur T während einer Zeit τ geschmolzen. Dann hat er ihn in ein Bad übertragen, dessen Temperatur t unterhalb der Schmelztemperatur des Schwefels lag, und hat ihn dort während einer Zeit τ' verweilen lassen. Dann hat er ihn mit einem Stückchen festen Schwefels, rhombischen, monoklinen oder perlmutterartigen, berührt, und hat die Zeit gemessen, welche die Trennungsfläche zwischen dem festen und dem flüssigen Schwefel gebraucht hat, um eine bestimmte Strecke zurückzulegen.

Für eine gegebene Temperatur t und eine gegebene Art des eingesäten Schwefels hängt diese Zeit ab:

1. von der Temperatur T des Schmelzbades;
2. von der Dauer τ der Erwärmung darin,
3. von der Dauer τ' der Überkaltung.

Die Theorie und die Erfahrung geben uns vollkommen übereinstimmende Ausweise über den Sinn, in welchem der Wert jeder dieser drei Veränderlichen die Erstarrungszeit beeinflusst.

§ 4. Einfluss der Temperatur T des Schmelzbades.

Wir gehen von normalem Schwefel aus, der vollkommen frei ist von in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel, und erwärmen ihn auf eine völlig konstante Temperatur Θ. Bei dieser ersten Erwärmung kann sich eine sehr kleine Menge unlöslichen Schwefels bilden. Unser flüssiger

[1]) Journ. de Phys. (2) **3**, 58 (1884).

Schwefel wird also zu Anfang eine sehr kleine Konzentration haben. Der entsprechende Punkt M_0 (Fig. 16) hat also zur Abscisse Θ und eine sehr kleine Ordinate ΘM_0.

Wir steigern die Temperatur über Θ; da eine endotherme Reaktion vorliegt, so legt der Punkt eine aufsteigende Linie M_0M zurück, welche von links nach rechts läuft. Die Konzentration des Schwefels S' in der Flüssigkeit nimmt in dem Masse zu, als die Temperatur T höher wird.

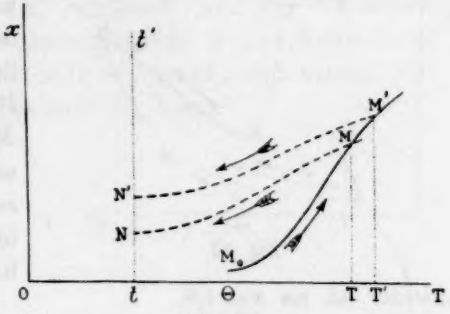


Fig. 16.

Hat die Temperatur den Wert T erreicht, und ist der darstellende Punkt in M angekommen, so erniedrigen wir die Temperatur; der Punkt wird eine absteigende Linie MN zurücklegen. In N trifft diese Linie auf die Linie tt', welche als Abscisse die Temperatur der Überkaltung hat. Der in das Bad gebrachte Schwefel enthält eine durch $x = tN$ gemessene Menge an Schwefel S'.

Zwei Fälle sind zu betrachten:

Erster Fall. Der Punkt M liegt unterhalb der natürlichen Zustandslinie. — In diesem Falle ist das System von der ersten Art, wir haben im Punkt M

$$\alpha(x_1 T) - \delta(x_1 T) > 0.$$

Die absteigende Linie MN liegt völlig oberhalb der Linie M_0M. Erwärmt man weiter den flüssigen Schwefel nicht mehr bis auf die Temperatur T, sondern auf die höhere Temperatur T', und bringt ihn dann wieder auf die Temperatur t, so beschreibt der darstellende Punkt eine neue absteigende Linie $M'N'$, welche völlig oberhalb der Linie MN liegt. Der auf die Temperatur t zurückgebrachte flüssige Schwefel besitzt nun eine Konzentration $x' = tN'$, die grösser ist, als $x = tN$.

Der auf eine gegebene Temperatur t zurückgebrachte flüssige Schwefel enthält um so mehr unlöslichen Schwefel, je höher die Temperatur T war, auf die man ihn im flüssigen Zustande erwärmt hatte.

Zweiter Fall. Der Punkt M liegt oberhalb der natürlichen Zustandslinie.

In diesem Falle (Fig. 17) hat man im Punkte M

$$\alpha(x_1 T) - \delta(x_1 T) < 0.$$

Die absteigende Linie MN liegt unterhalb der ansteigenden Linie M_0M. Erwärmt man den Schwefel ferner auf eine Temperatur T', die oberhalb T liegt, und bringt ihn dann wieder auf t, so legt der Punkt eine neue absteigende Linie $M'N'$ zurück, welche vollständig unter der Linie MN liegt. Der auf die Temperatur t zurückgebrachte flüssige Schwefel wird eine Konzentration $x' = tN'$ zeigen, die kleiner ist, als $x = tN$.

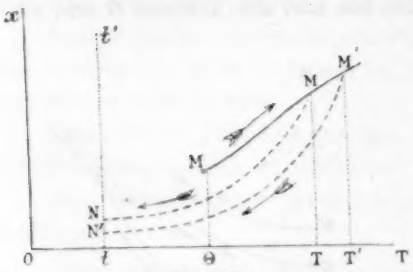


Fig. 17.

Der auf eine gegebene Temperatur t zurückgeführte flüssige Schwefel wird um so weniger unlöslichen Schwefel enthalten, je höher die Temperatur T seiner Erwärmung im flüssigen Zustande war.

Der Versuch gestattet zu entscheiden, ob der Punkt M unter oder über der natürlichen Zustandslinie liegt.

Wir säen in den auf die Temperatur t überkalteten Schwefel rhombische Krystalle ein und bestimmen die zum Wachsen der erstarrten Säule um eine bestimmte Länge erforderliche Zeit. War der Schwefel auf eine Temperatur T gebracht, die nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes liegt, so nimmt diese Zeit mit wachsendem T zu[1]); dasselbe kann man von x aussagen. Es entsprechen somit den Temperaturen T, die wenig oberhalb des Schmelzpunktes liegen, auf der ansteigenden Linie, die der normale Schwefel giebt, Punkte unterhalb der natürlichen Zustandslinie. Da der Vorgang exotherm und von erster Art ist, so überzeugt man sich leicht, dass das gleiche bei höheren Temperaturen gilt. Man kann somit den folgenden Satz aussprechen:

Die Konzentration x des flüssigen Schwefels bei einer Überkaltungstemperatur t ist um so grösser, je höher die vorherige Temperatur T der flüssigen Schmelze war.

Hiernach untersuchen wir die Eigentümlichkeiten der Erstarrungsdauer des überkalteten Schwefels, wenn man z. B. einen rhombischen Krystall einsät.

Auf der Linie tt' schneiden wir eine Ordinate tN_1 ab (Fig. 18), die wir der Konzentration X_1 gleich machen. Die absteigende Linie, die durch N_1 geht, schneidet die ansteigende Linie des normalen Schwefels

[1]) Gernez, a. a. O. 72.

in einem Punkte M_1, mit der Abscisse $\mathfrak{T}_1$. Was im Paragraph 2 gesagt worden ist, gestattet uns nun, folgenden Satz auszusprechen:

Die Zeit Δ_1, die zur Verlängerung der festen Schwefel-Säule um 1 cm erforderlich ist, variiert mit der höchsten vorher angewandten Erhitzungstemperatur T des Schwefels; sie wächst mit T, wenn T unterhalb $\mathfrak{T}_1$ liegt, und nimmt bei wachsendem T ab, wenn T oberhalb $\mathfrak{T}_1$ liegt.

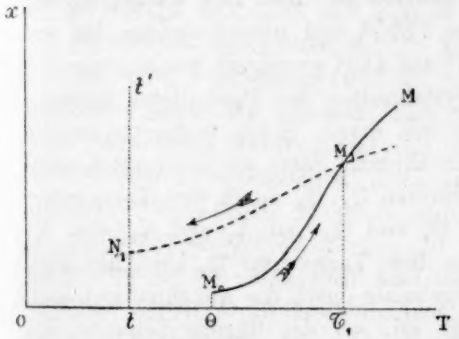


Fig. 18.

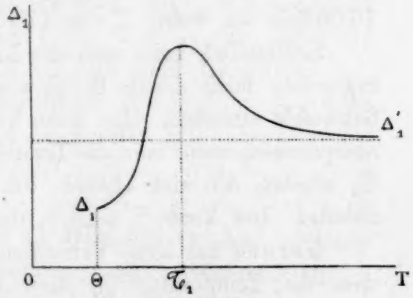


Fig. 19.

Die Kurve, welche die Veränderung von Δ_1 mit T darstellt, wird etwa die Gestalt der Fig. 19 haben.

Dem vorstehenden Satz kann man den folgenden hinzufügen:

Der Erstarrungspunkt Θ_1 des Schwefels beim Einsäen eines rhombischen Krystalls hängt von der Temperatur T der vorhergegangenen Erhitzung der Schmelze ab. Er sinkt bei wachsendem T bei T-Werten unterhalb $\mathfrak{T}_1$, steigt dagegen zugleich mit T bei T-Werten oberhalb $\mathfrak{T}_1$.

Dieser letzte Satz wird durch die im § 1 wiedergegebenen Versuche von Gernez bestätigt. Der erste Satz aber wird durch folgende Beobachtungen[1]) geprüft:

In überkalteten flüssigen Schwefel säen wir bei der Temperatur $t = 100{\cdot}7^0$ rhombische Krystalle ein. Die erstarrende Säule braucht zum Wachsen um 1 cm die Zeit 1 Min. 11 Sek., wenn die Temperatur T gleich $129{\cdot}5^0$ gewesen ist; diese Zeit wächst bis auf 274 Minuten, wenn T den Wert 188^0 erreicht hatte, und sinkt dann bis auf 15 Min. 45 Sek., wenn T bis auf 440^0 gestiegen war.

Anstatt rhombische Krystalle in die überkaltete Schmelze einzutragen, können wir monokline einsäen. Die beiden obigen Sätze bleiben

[1]) Gernez, a. a. O. 72.

dann gültig, wenn wir an Stelle der Temperatur $\mathfrak{T}_1$ eine andere $\mathfrak{T}_2$ einsetzen, die ebenso, wie $\mathfrak{T}_1$ durch X_1, durch X_2 bestimmt ist.

Folgende Versuche[1]) bestätigen die so erhaltenen Sätze:

Nachdem man den flüssigen Schwefel 5 Minuten bei einer Temperatur T erhitzt hat, überkaltet man ihn bei einer konstanten Temperatur $t = 100{\cdot}3^0$ und leitet die Krystallisation mit monoklinem Schwefel ein. Die erstarrende Säule braucht zum Wachsen um 1 cm die Zeit 0·50 Sek., wenn die Temperatur $T = 129{\cdot}5$ gewesen ist, diese Zeit wächst bis auf 25·59 Sek. bei einem T-Werte von 173·5° und nimmt alsdann bis auf 16·06 Sek. ab, wenn T von 173·5° auf 440° gesteigert worden war.

Schliesslich kann man die Krystallisation des überkalteten flüssigen Schwefels noch durch Berührung mit einem Stück perlmutterartigen Schwefels einleiten. Man kann hier ähnliche Sätze wie die vorstehenden aussprechen, wenn man die Temperaturen $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$ durch eine Temperatur $\mathfrak{T}_3$ ersetzt, die sich ebenso, wie $\mathfrak{T}_1$ und $\mathfrak{T}_2$ von X_1 und X_2, von X_3 ableitet. Der Versuch zeigt[2]), dass diese Temperatur $\mathfrak{T}_3$ bei 220° liegt.

Gernez hat seine Versuchsergebnisse durch die Annahme gedeutet, dass die Temperatur $\mathfrak{T}_1$ diejenige sei, wo der flüssige Schwefel die grösste Konzentration von unlöslichem Schwefel enthielte. Dann müssten aber die drei Temperaturen $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_3$ untereinander gleich werden, während die von Gernez gezogenen Kurven für dieselben ungefähr die folgenden drei Werte ergeben:

$$\mathfrak{T}_1 = 190^0 \text{ C.}$$
$$\mathfrak{T}_2 = 175^0$$
$$\mathfrak{T}_3 = 220^0.$$

Die von mir vorgeschlagene Theorie vereint sich völlig mit folgender von Gernez[3]) angegebenen unerwarteten Erscheinung:

Hat man den flüssigen Schwefel auf eine Temperatur erhitzt, die höher ist, als die Temperatur $\mathfrak{T}_2$, welche der grössten Erstarrungsdauer entspricht, „so krystallisiert der Schwefel beim Überkalten ebenso schnell, als wenn man ihn nur auf eine bedeutend niedrigere Temperatur als $\mathfrak{T}_2$ erhitzt hätte, obwohl jetzt die Schmelze wieder diese Temperatur $\mathfrak{T}_2$ mit der grössten zugehörigen Erstarrungsdauer durchlaufen hat".

§ 5. Einfluss der Erhitzungsdauer τ der flüssigen Schmelze.

Normaler Schwefel wurde geschmolzen, dann auf die Temperatur T erhitzt und wieder auf die Temperatur t überkaltet. Der darstellende

[1]) ibid. S. 63. [2]) Gernez, a. a. O. S. 80. [3]) A. a. O. S. 73.

Punkt beschreibt dabei den Weg M_0MN (Fig. 20). Der überkaltete flüssige Schwefel hat eine Konzentration $x = tN$ an unlöslichem Schwefel.

Wir wiederholen denselben Versuch, erhitzen aber den geschmolzenen Schwefel eine gewisse Zeit τ bei einer nahezu, aber nicht streng konstanten Temperatur.

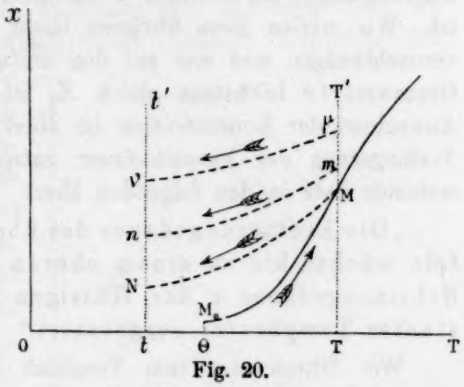


Fig. 20.

Wir sahen, dass Punkt M unterhalb der natürlichen Zustandslinie liegt. Wir nahmen ferner an, dass die hier zu untersuchende Umwandlung eine der ersten Art ist. Unter dem Einflusse kleiner Temperaturschwankungen wird sich also die Konzentration x der erhitzten Schwefelschmelze in steigendem Sinne ändern. Der darstellende Punkt erhebt sich also auf der zu Ox Parallelen TT'. Am Ende einer gewissen Zeit wird er den Stand m eingenommen haben.

Kühlt man nun den Schwefel ab, so folgt der darstellende Punkt der absteigenden Linie mn, welche vollständig oberhalb MN liegt. Hat der Schwefel eine Temperatur t erreicht, so wird er eine Konzentration $\xi = tn$ zeigen, die grösser als $x = tN$ ist.

Ferner kann der Punkt n nicht um eine beliebige Grösse über den Punkt N steigen.

μ sei der Schnittpunkt der Linie TT' mit der natürlichen Zustandslinie, $\mu\nu$ sei die absteigende Linie, welche durch diesen Punkt geht. Wie gross auch immer die Erhitzungsdauer τ der Schmelze bei der Temperatur T sei, so kann sich doch niemals der Punkt m über den Punkt μ erheben. Die Konzentration des flüssigen Schwefels, der auf die Temperatur t überkaltet ist, hat als obere Grenze den Wert $t\nu$.

Wir können also die folgenden Sätze aussprechen:

Erhitzt man den flüssigen Schwefel eine gewisse Zeit τ bei der scheinbar konstanten Temperatur T und überkaltet man die Schmelze alsdann auf die Temperatur t, so wächst die Konzentration x im überkalteten Schwefel mit τ. Diese Konzentration strebt einem gewissen Grenzwerte zu, welcher von der Temperatur T abhängt.

In den überkalteten flüssigen Schwefel säen wir einen rhombischen Krystallkeim ein und untersuchen die Änderung der Erstarrungsdauer.

Die Resultate können etwas verwickelt werden, weil ein Anwachsen der Konzentration x eine Vergrösserung oder Verminderung der Erstarrungsdauer herbeiführt, je nachdem x niedriger oder höher als X_1 ist. Wir wollen diese übrigens leicht zu erörternden Nebenumstände vernachlässigen und uns auf den einfachen Fall beschränken, wo der Grenzwert tv höchstens gleich X_1 ist. In diesem Falle wird jedes Anwachsen der Konzentration im überkalteten flüssigen Schwefel einer Verlängerung der Versuchsdauer entsprechen. Daher geht der vorstehende Satz in den folgenden über:

„Die Erstarrungsdauer des überkalteten flüssigen Schwefels wächst bis zu einem oberen Grenzwert, wenn man die Erhitzungsdauer τ der flüssigen Schmelze bei nahezu konstanter Temperatur vergrössert."

Wir führen hier zum Vergleich drei Doppelversuche[1]) an, bei denen der Schwefel bei derselben Temperatur $T = 129{\cdot}5^\circ$ geschmolzen, aber darauf verschieden lange Zeiten τ bei dieser Temperatur gehalten worden war. Darauf wurde er stets gleich lange Zeiten, 15 Minuten, bei der Überkaltungstemperatur erhalten, und dann erst wurden rhombische Krystallstückchen eingesät:

		Erstarrungsdauer für 1 cm
$t = 100{\cdot}5^\circ$	$\tau =$ 5 Min.	1 Min. 16 Sek.
	$\tau =$ 35 „	13 „ 15 „
$t = 100{\cdot}6^\circ$	$\tau =$ 5 „	1 „ 8 „
	$\tau =$ 89 „	40 „ 0 „
$t = 100{\cdot}2^\circ$	$\tau =$ 5 „	1 „ 3 „
	$\tau =$ 154 „	76 „ 0 „

Ebenso kann man die Versuche mit monoklinen Krystallkeimen anstellen. Man erhält dann folgende Ergebnisse[2]):

		Erstarrungsdauer für 1 cm
$t = 100{\cdot}5^\circ$	$\tau =$ 5 Min.	0 Min. 55 Sek.
	$\tau =$ 35 „	4 „ 66 „
$t = 100{\cdot}3^\circ$	$\tau =$ 5 „	0 „ 55 „
	$\tau =$ 60 „	5 „ 79 „
$t = 100{\cdot}6^\circ$	$\tau =$ 5 „	0 „ 56 „
	$\tau =$ 89 „	8 „ 48 „

Die Übereinstimmung von Theorie und Versuch ist hier also eine vollständige.

---

[1]) Gernez, a. a. O. S. 70.
[2]) Gernez, a. a. O. S. 61.

§ 6. Einfluss der Überkaltungsdauer τ'.

Die natürliche Zustandslinie vv' (Fig. 21) schneidet die Linie tt' im Punkte v. Da die untersuchte Änderung eine der ersten Art ist, so ist die Konzentration im überkalteten flüssigen Schwefel, den man eine Zeit τ' in diesem Zustande bei der nahezu konstanten Temperatur t erhalten hat, eine wachsende oder abnehmende Funktion von τ', je nachdem ihr Anfangswert niedriger oder höher als tv ist. Wächst τ' ins Unbegrenzte, so nähert sich die Konzentration in jedem Falle diesem Grenzwerte tv.

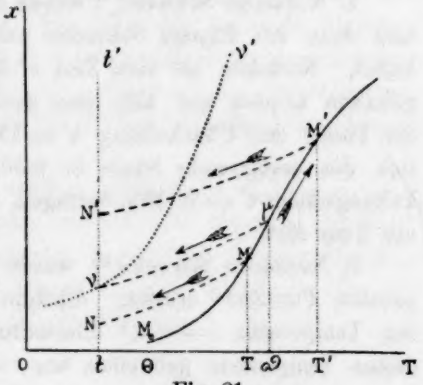


Fig. 21.

Die absteigende Linie $\mu\nu$, welche durch den Punkt v geht, trifft in μ die aufsteigende Linie des normalen Schwefels. ϑ sei die Abscisse des Punktes μ. Erhitzt man normalen flüssigen Schwefel bis auf eine Temperatur T, die niedriger als ϑ ist, so wird dieser Schwefel bei Überkaltung auf die Temperatur t die Konzentration tN, die kleiner als tv ist, haben. Erhitzt man dagegen normalen flüssigen Schwefel bis auf eine Temperatur T', die höher als ϑ ist, so wird dieser Schwefel bei Überkaltung auf die Temperatur t eine Konzentration tN' haben, die grösser als tv ist. Wir können daher folgenden Satz aussprechen:

Erhitzt man normalen Schwefel bis auf eine gewisse Temperatur T und überkaltet ihn dann bei einer nahezu konstanten Temperatur t, so ist die Konzentration dieses Schwefels eine steigende oder eine fallende Funktion der Überkaltungsdauer τ', je nachdem die Temperatur T niedriger oder höher als die Temperatur ϑ war.

Jetzt säen wir in den überkalteten flüssigen Schwefel monokline Krystallkeime ein und beobachten die Erstarrungsdauer. Die erhaltenen Resultate werden sehr einfache sein, wenn wir es sorgfältig vermieden haben, den flüssigen Schwefel auf eine höhere Temperatur als Θ_2 zu erhitzen. Unter diesen Bedingungen wird wirklich die Konzentration im überkalteten flüssigen Schwefel sicher kleiner als X_2 und die Erstarrungsdauer Δ_2 eine wachsende Funktion der Konzentration sein. Wir können daher folgenden Satz aufstellen:

Die Erstarrungsdauer des überkalteten flüssigen Schwefels wächst oder fällt mit der Dauer τ' der Überkaltung, je

nachdem die vorherige Erhitzungstemperatur T des flüssigen Schwefels niedriger oder höher als die Temperatur ϑ war.

Wir wollen nun dieses Gesetz mit den Versuchsergebnissen vergleichen:

1. Normaler Schwefel[1]) wurde fünf Minuten lang bei 129·5° erhitzt und dann die flüssige Schmelze auf die Temperatur $t = 100{\cdot}3°$ überkaltet. Nachdem sie eine Zeit τ' lang bei dieser letzten Temperatur gehalten worden war, säte man monokline Krystallstückchen ein. War die Dauer der Überkaltung $\tau' = 15$ Minuten gewesen, so verlängerte sich die erstarrende Säule in 0·50 Sek. um 1 cm. Hatte die Überkaltungsdauer $\tau' = 60$ Min. betragen, so schritt der feste Anteil in 0·66 Sek. um 1 cm fort.

2. Normaler Schwefel[2]) wurde fünf Minuten lang bei der Temperatur $T = 219°$ erhitzt. Alsdann wurde die flüssige Schmelze bei der Temperatur $t = 101°$ überkaltet. Nachdem sie eine Zeit τ' bei dieser Temperatur geblieben war, säte man monoklinen Schwefel ein. Den verschiedenen Werten von τ' entsprachen folgende Erstarrungszeiten pro 1 cm:

	Erstarrungsdauer für 1 cm
$\tau' =$ 0 Stdn. 15 Min.	23·04 Sek.
$\tau' =$ 3 „ 15 „	9·12 „
$\tau' =$ 4 „ 45 „	7·90 „

In diesen Versuchen war die Erhitzungstemperatur $T = 219°$ der Schmelze etwas höher als die Temperatur, welche wir Θ_2 genannt haben.

Für kleine Werte von τ' sollte die lineare Erstarrungsgeschwindigkeit eine wachsende Funktion von τ' sein. Diese Störung wurde beim Versuche nicht bemerkt, weil Gernez die Änderungen der Erstarrungsdauer für kleine τ'-Werte nicht bestimmt hat.

Man kann ähnliche Beobachtungen anstellen durch Einsäen von rhombischen Krystallkeimen in die überkaltete Schmelze:

1. Man schmolz normalen Schwefel[3]) und erhitzte ihn fünf Minuten auf 129·5°. Alsdann wurde die flüssige Schmelze bei der Temperatur $t = 100{\cdot}6°$ überkaltet und bei dieser eine gewisse Zeit τ' lang erhalten. Nach Ablauf derselben säte man rhombischen Schwefel ein.

War $\tau' = 15$ Min., so fand man eine lineare Erstarrung von 0·5 cm in 1 Min. 8 Sek. War $\tau' = 55$ Min., so pflanzte sich die Erstarrung in 1 Min. 32 Sek. um 0·5 cm fort.

---

[1]) Gernez, a. a. O. S. 62.
[2]) Gernez, a. a. O. S. 62.
[3]) Gernez, a. a. O. S. 71.

Der Einfluss von τ' auf die Erstarrungsgeschwindigkeit ist zwar klein, zeigt sich aber in dem von der Theorie vorausgesagten Sinne.

2. Die Erstarrungsgeschwindigkeit des rhombischen Schwefels muss eine abnehmende Funktion von τ' sein, wenn der flüssige Schwefel vorher auf eine genügend hohe Temperatur T gebracht worden war. Um diese Thatsache zu zeigen, benutzt Gernez die Langsamkeit der Erstarrung von rhombischem Schwefel. Er teilte die Röhre in Strecken von 0·5 cm Länge und mass die Zeit, in welcher sich diese verschiedenen Strecken mit fester Masse erfüllten. Er erhielt so die verschiedenen Erstarrungszeiten für eine Strecke von 0·5 cm bei fortlaufend zunehmenden Werten von τ'.

In einem dieser Versuche [1]) wurden rhombische Keime in eine überkaltete Schwefelschmelze eingesät, welche fünf Minuten auf 210° erhitzt und alsdann bei einer Temperatur $t = 100{\cdot}8°$ dreissig Minuten lang überkaltet worden war. Man erhielt folgende Zeiträume für die Erstarrung längs der verschiedenen 0·5 cm-Strecken:

1te Strecke	87 Min.
2te „	65 „
3te „	47 „
4te „	36 „
5te „	32 „
6te „	29 „
7te „	16 „
8te „	14 „
9te „	13 „

In einem anderen analogen Versuche fand man folgende Zahlen:

	Zeit für eine lineare Erstarrung um 0·5 cm
τ = 15 Min.	38 Min.
53 „	24 „
77 „	18 „
95 „	18 „
113 „	18 „
131 „	15 „
146 „	15 „
161 „	13 „

und als der Versuch noch zwei Stunden fortgesetzt wurde, fand man ein konstantes lineares Wachstum von 0·5 cm in 13 Minuten.

Die beiden letzten Versuche bestätigen folgendes Gesetz, das sich aus der vorstehenden Theorie ergiebt:

[1]) Gernez, a. a. O. S. 73.

Wird flüssiger Schwefel sehr lange Zeit bei nahezu konstanter Temperatur überkaltet gehalten, so strebt die Konzentration desselben einem Grenzwerte zu, der unabhängig von der früheren Erhitzungstemperatur der Schwefelschmelze ist. Dieser Grenzwert ist die natürliche Konzentration bei der Überkaltungstemperatur.

III. Kapitel.

Dauernde Änderungen des monoklinen Schwefels.

§ 1. Umwandlungspunkt und Umwandlungsgeschwindigkeit des monoklinen Schwefels.

Der flüssige Schwefel ist im allgemeinen ein Gemisch zweier miteinander allotroper Stoffe, welche wir S und S' genannt haben. Der flüssige Schwefel erstarrt beim Krystallisieren, sei es in rhombischen Oktaëdern, oder sei es in monoklinen Prismen, stets vollständig zu einer kompakten Masse, so dass der dabei auskrystallisierende feste Schwefel kein vollständig definierter Körper, sondern ein Gemisch der beiden verschiedenen Schwefelarten S und S' in veränderlichen Verhältnissen ist. Von diesen beiden Schwefelarten ist S löslich, S' dagegen unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Um also den Zustand einer Schwefelmasse, zum Beispiel einer monoklinen, zu bestimmen, genügt es nicht, ihre absolute Temperatur T und ihr Volumen v zu wissen, man muss vielmehr ausserdem noch für die gegebene Menge des monoklinen Schwefels das Verhältnis x der Masse μ' des Schwefels S' zur Masse μ des Schwefels S darin kennen.

Ein Stück monoklinen Schwefels mit der gegebenen Konzentration x wandelt sich bei Berührung mit einem Stückchen rhombischen Schwefels notwendig[1]) in diesen letzteren um, vorausgesetzt, dass die Temperatur T niedriger als eine bestimmte Temperatur $H(x)$ ist, die zwar mit der Konzentration x des Schwefels veränderlich ist, aber stets in der Nähe von 97° bleibt. Umgekehrt verwandelt sich bei Temperaturen, die über diesem Umwandlungspunkt $H(x)$ liegen, ein Stück rhombischen Schwefels mit der Konzentration x bei Berührung mit einem Stückchen monoklinen Schwefels notwendig in diesen letzteren.

Man kann von allen Beobachtungen Gernezs durch Annahme folgenden Satzes Rechenschaft geben:

[1]) Gernez, Journal de Physique (2) **2**, 349 (1885). — Reicher, Recueil de trav. chim. d. Pays-Bas. **2**, 251 (1883).

Der Umwandlungspunkt $H(x)$ liegt um so niedriger, je grösser die Konzentration x ist.

Im übrigen sind, wie wir nochmals betonen, die Veränderungen von $H(x)$ sehr klein.

Es sei nun bei einer Temperatur θ, die niedriger als $H(x)$ sei, eine Säule monoklinen Schwefels gegeben, die man durch Einsäen eines monoklinen Kryställchens in eine sehr enge Röhre mit überkaltetem flüssigen Schwefel erhalten habe. Auf der Oberfläche dieser Säule zerreiben wir ein Stückchen rhombischen Schwefels: sofort beginnt die Umwandlung in Oktaëder, und die Verschiedenheit in der Durchsichtigkeit gestattet uns, den bereits zu Oktaëdern umgewandelten Teil der Schwefelsäule von dem noch monoklin gebliebenen zu unterscheiden. Die Trennungsfläche rückt in gleichen Zeiten um gleiche Strecken vor. Wir wollen mit D die Zeitdauer bezeichnen, in welcher diese Trennungsfläche die Strecke von 1 cm zurücklegt. Diese Umwandlungsdauer D wird eine Funktion der Variablen θ und x sein, oder, wenn man will, auch der Variablen $\left[H(x)-\theta\right]$ und x.

Giebt man dem x einen unveränderlichen Wert, so wird D eine einfache Funktion von $(H-\theta)$

$$D=\varphi(H-\theta).$$

Wir wollen nun experimentell[1]) die Veränderlichkeit dieser Funktion mit θ untersuchen:

Zunächst nimmt diese Funktion zugleich mit θ ab, so lange θ oberhalb 50° bleibt, ist aber θ weiter bis unter 50° gesunken, so beginnen die Werte von D schnell zu steigen.

Wir wollen stets bei Temperaturen θ operieren, welche höher sind als diejenige, bei welcher D ein Minimum hat.

Wir können in erster Annäherung annehmen, dass D nicht von x, sondern nur von $\left[H(x)-\theta\right]$ explizit abhängt, und wollen allgemein schreiben $$D=\varphi\left[H(x)-\theta\right].$$

Innerhalb der Grenzen, in denen wir operieren, ist D eine steigende Funktion von θ; φ ist also eine abnehmende Funktion der Veränderlichen $\left[H(x)-\theta\right]$. Ferner ist $H(x)$ eine abnehmende Funktion von x.

Bei gegebener Temperatur θ, bei welcher man die Umwandlung stattfinden lässt, wird also die Umwandlungsdauer D beständig mit der Konzentration x wachsen.

Misst man unter zwei verschiedenen Umständen die Umwandlungsdauer bei einer gegebenen Temperatur θ, so wird man feststellen können,

[1]) Gernez, a. a. O. S. 352.

unter welchem der beiden Umstände der monokline Schwefel die grössere Konzentration zeigte.

§ 2. **Postulate. — Reihenfolge der experimentellen Untersuchungen.**

Die Theorie der dauernden Änderungen des monoklinen Schwefels beruht auf zwei Postulaten, von denen das erste direkt durch den Versuch bestätigt worden ist. Für das zweite werden wir zahlreiche indirekte Belege finden:

1. Die Umwandlung des Schwefels S in Schwefel S' im Schosse des krystallisierten monoklinen Schwefels ist eine endotherme.

2. Diese Umwandlung gehört zur ersten Art.

Gernez[1]) beobachtete die Umwandlungsdauer unter den folgenden Bedingungen:

Normaler Schwefel wurde geschmolzen und auf eine Temperatur T gebracht, bei welcher er eine Zeit τ lang verblieb. Alsdann hob man die Röhre mit dem flüssigen Schwefel aus dem Schmelzbade und brachte sie schnell auf die Überkaltungstemperatur t, bei welcher der flüssige Schwefel eine Zeit τ' lang gelassen wurde. Darauf wurde derselbe mit der Spitze eines Platindrahtes, die einen monoklinen Krystall trug, berührt, und sofort schieden sich von einem Ende der Röhre bis zum andern hin monokline Prismen ab. Man brachte nun die Röhre auf die Temperatur θ, bei welcher die Umwandlung in rhombischen Schwefel untersucht werden sollte, und leitete diese mit einem rhombischen Krystallstückchen ein, das man auf der Oberfläche des monoklinen Schwefels zerrieb.

Die Konzentration x kann sich während der Erstarrung des überkalteten flüssigen Schwefels ändern. Es ist uns aber unmöglich zu wissen, wie sie sich ändert. Wir können also die Versuchsergebnisse nur unter Vernachlässigung dieser Änderung deuten und mit Hilfe der Annahme, dass x unmittelbar nach der Erstarrung im monoklinen Schwefel anscheinend denselben Wert hat, wie unmittelbar vor der Erstarrung im Schosse der Flüssigkeit. Wir werden übrigens sehen, dass die Entwickelungen, die sich auf diese Annahme stützen, in vollständiger Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen stehen.

Mit Hilfe dieser Annahme ist es leicht, den Weg zu beschreiben, den der darstellende Punkt bei einem Versuche von Gernez durchläuft. Der Punkt folgt zuerst der aufsteigenden Linie M_0M (Fig. 22)

[1]) Gernez, a. a. O. S. 350.

des normalen flüssigen Schwefels bis zum Punkte M mit der Abscisse T, dann kommt er auf eine zum flüssigen Schwefel gehörende absteigende Linie MP und folgt ihr bis zur Temperatur t, wo man die Erstarrung hervorruft. Er ist jetzt in P. Nach der Erstarrung durchläuft er die absteigende Linie PQ des monoklinen Schwefels. Diese letzte Linie

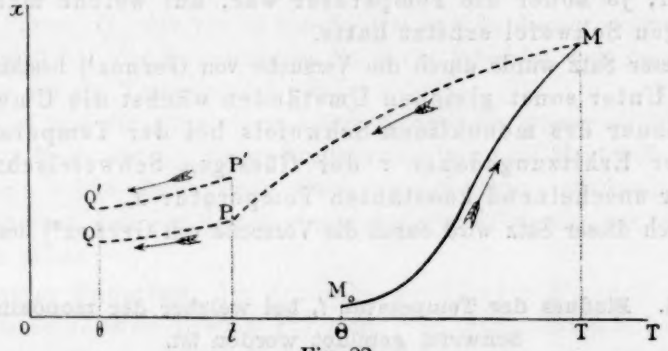


Fig. 22.

schneidet im Punkte Q die Parallele zu Ox mit der Abscisse θ. θQ ist die Konzentration im monoklinen Schwefel, dessen Umwandlung in rhombischen man hervorruft. Bei einer gegebenen Temperatur θ wird die Umwandlungsdauer um so grösser sein, je grösser θQ ist.

§ 3. Einfluss des Weges, welchen der darstellende Punkt des flüssigen Schwefels durchlaufen hat.

Ginge die absteigende Linie des monoklinen Schwefels anstatt vom Punkte P vom Punkte P', mit derselben Abscisse t aber mit grösserer Ordinate, aus, so würde sie die Linie $T = \theta$ in einem Punkte Q' treffen, der höher liegt als der Punkt Q. Die Umwandlungsdauer wäre im zweiten Falle grösser als im ersten. Wir können also folgenden Satz aussprechen:

Bleiben die beiden Temperaturen t und θ konstant, so wird die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei der Temperatur θ um so grösser sein, je grösser die Konzentration in dem flüssigen Schwefel war, aus dem der monokline Schwefel bei der Temperatur t entstand.

Nun lehrt uns das vorangehende Kapitel, wie sich die Konzentration im flüssigen auf die Temperatur t abgekühlten Schwefel ändert mit den verschiedenen Änderungen, die der flüssige Schwefel durchgemacht hat. Wir können also den Sinn voraussehen, in welchem diese

Änderungen die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei der Temperatur θ beeinflussen werden.

So können wir die folgenden zwei Sätze aussprechen:

1. Unter sonst gleichen Umständen ist die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei der Temperatur θ um so grösser, je höher die Temperatur war, auf welche man den flüssigen Schwefel erhitzt hatte.

Dieser Satz wurde durch die Versuche von Gernez[1]) bestätigt.

2. Unter sonst gleichen Umständen wächst die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei der Temperatur θ mit der Erhitzungsdauer τ der flüssigen Schwefelschmelze bei der anscheinend konstanten Temperatur T.

Auch dieser Satz wird durch die Versuche von Gernez[2]) bestätigt.

§ 4. Einfluss der Temperatur t, bei welcher der monokline Schwefel gebildet worden ist.

Wir nehmen normalen Schwefel und erhitzen ihn auf die Temperatur T. Der darstellende Punkt beschreibt die aufsteigende Linie M_0M (Fig. 23). Hierauf erniedrigen wir die Temperatur des flüssigen

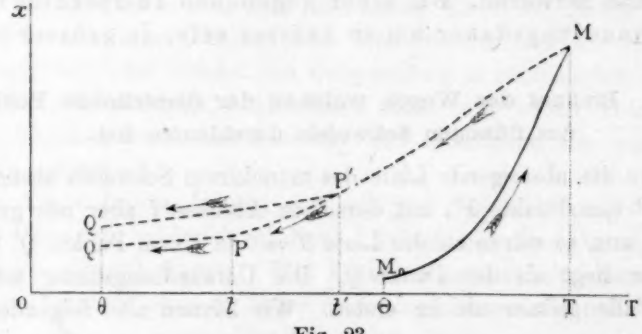


Fig. 23.

Schwefels bis auf t, der darstellende Punkt beschreibt dabei die dem flüssigen Schwefel angehörende absteigende Linie MP. Bei dieser Temperatur t rufen wir nun die Erstarrung der Schmelze zu monoklinem Schwefel hervor und kühlen diesen bis auf die Temperatur θ ab. Der darstellende Punkt beschreibt dabei die zum monoklinen Schwefel gehörende absteigende Linie PQ. Diese Linie schneidet in Q die zu Ox Parallele $T=\theta$. θQ ist die Konzentration im monoklinen Schwefel nach seiner Abkühlung auf die Temperatur θ.

[1]) A. a. O. S. 356. [2]) Ibid. S. 368.

Jetzt wiederholen wir den Versuch, rufen aber die Erstarrung der Schmelze bei einer Temperatur t' hervor, die über t liegt. Der darstellende Punkt folgt nun der zum flüssigen Schwefel gehörenden absteigenden Linie MP nur bis zum Punkte P'. In diesem Punkte aber schlägt er eine absteigende Linie $P'Q'$ ein, die zum festen Körper gehört. Dieselbe ist von PQ verschieden und trifft die Linie $T=\theta$ in einem Punkte Q', der von Q verschieden ist. In diesem zweiten Versuche wird $\theta Q'$ die Konzentration im festen Schwefel nach seiner Abkühlung auf die Temperatur θ sein.

Wird nun die Konzentration $\theta Q'$ kleiner oder grösser als θQ sein?

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir zwei Hauptfälle unterscheiden, welche durch einen etwas verwickelteren zwischenliegenden Fall getrennt sind, auf dessen übrigens leichte Erörterung wir hier verzichten wollen.

Erster Hauptfall. Im Bereiche der Punkte P und P' gehen die absteigenden Linien PQ und $P'Q'$ des festen Schwefels, indem sie die absteigende Linie $MP'P$ der flüssigen Schmelze von rechts nach links durchschneiden, aus dem Gebiete unterhalb dieser Linie auf das Gebiet oberhalb derselben über.

Dieser Fall entspricht der Fig. 23.

Man hat dabei offenbar

$$\theta Q' > \theta Q,$$

woraus sich folgender Satz ergiebt:

Unter sonst gleichen Umständen ist die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei einer gegebenen Temperatur θ um so grösser, bei je höherer Temperatur t derselbe erstarrt ist.

Zweiter Hauptfall. Im Bereiche der Punkte P und P' gehen die absteigenden Linien PQ und $P'Q'$ des festen Schwefels, indem sie die absteigende Linie $MP'P$ der flüssigen Schmelze von rechts nach links durchschneiden, aus dem Gebiete oberhalb dieser Linie auf das Gebiet unterhalb derselben über.

Dieser Fall entspricht der Fig. 24.

Man hat dabei offenbar

$$\theta Q' < \theta Q,$$

woraus sich folgender Satz ergiebt:

Unter sonst gleichen Umständen ist die Umwandlungsdauer des monoklinen Schwefels bei einer gegebenen Temperatur θ um so kürzer, bei je höherer Temperatur t derselbe erstarrt ist.

Die Versuche von Gernez lassen diese wichtige Thatsache hervortreten:

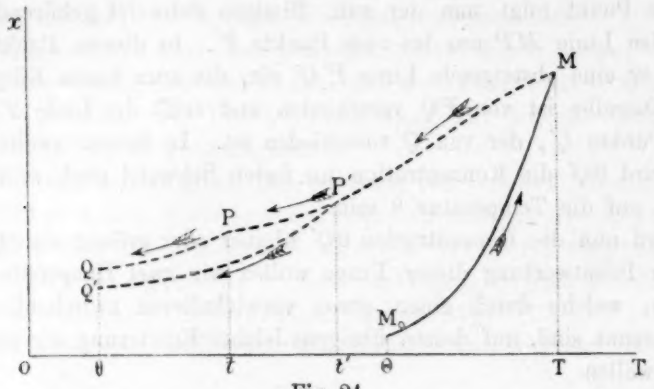


Fig. 24.

Der erste Fall fand sich verwirklicht, wenn die Temperatur T, auf die man den flüssigen Schwefel gebracht hatte, nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes lag. Der zweite Fall dagegen trat ein, wenn die Temperatur T sehr hoch über dem Schmelzpunkte lag.

Folgende Versuche bestätigen diesen merkwürdigen Satz:

Erster Fall: Die Röhren wurden[1]) fünf Minuten bei der Temperatur $T = 129{\cdot}5°$ erhitzt, alsdann die Schmelze bei verschiedenen Temperaturen t überkaltet und fünf Minuten belassen, worauf man sie zu monoklinem Schwefel erstarren liess. Für alle Röhren derselben Versuchsreihe wurde die Umwandlung in rhombischen Schwefel bei derselben Temperatur untersucht:

Überkaltungstemperatur t der flüssigen Schmelze	Umwandlungsdauer für 1 cm	Temperatur θ während der Umwandlung
Erste Versuchsreihe.		
78·9°	13 Min. 16 Sek.	44·8°
87·8	20 „ 22 „	„
100·1	30 „ 59 „	„
114.0	81 „ 48 „	„
Zweite Versuchsreihe.		
79·3°	9 Min. 50 Sek.	49·6°
88·4	18 „ 45 „	„
100·0	30 „ 0 „	„
112·2	50 „ 0 „	„

[1]) Gernez, a. a. O. S. 353.

Überkaltungstemperatur t der flüssigen Schmelze	Umwandlungsdauer für 1 cm	Temperatur während der Umwandlung
	Dritte Versuchsreihe.	
75·8°	5 Min. 5 Sek.	52·6°
89·4	12 „ 0 „	„
99·8	27 „ 16 „	„
111·5	54 „ 16 „	„

Zweiter Fall: Der geschmolzene Schwefel[1]) war fünf Minuten lang erhitzt und dann zehn Minuten überkaltet worden, worauf man ihn zu monoklinem Schwefel erstarren liess. Sodann wurde er auf die Temperatur $\theta = 13°$ gebracht und mit einem rhombischen Stückchen berührt. Die Umwandlung geschah in folgenden Zeiten:

Erhitzungstemperatur T der flüssigen Schmelze	Überkaltungstemperatur t der flüssigen Schmelze	Umwandlungsdauer für 1 cm
152·5°	88·9°	19 Stund. 23 Min.
„	100·1	16 „ 9 „
259·0°	88·9	84 „ 0 „
„	100·1	64 „ 0 „

So haben die absteigenden Kurven des monoklinen Schwefels, wenn die Konzentration in den Punkten P und P' nur unbeträchtlich ist, zu den absteigenden Kurven des flüssigen Schwefels die in Figur 23 angegebene Lage. Ist dagegen die Konzentration in den Punkten P und P' beträchtlich, so haben die absteigenden Kurven des monoklinen Schwefels zu den absteigenden Kurven des flüssigen Schwefels die in Figur 24 wiedergegebene Lage.

Im ganzen liegen die absteigenden Linien des monoklinen Schwefels zu denjenigen des flüssigen Schwefels so, wie in Figur 25.

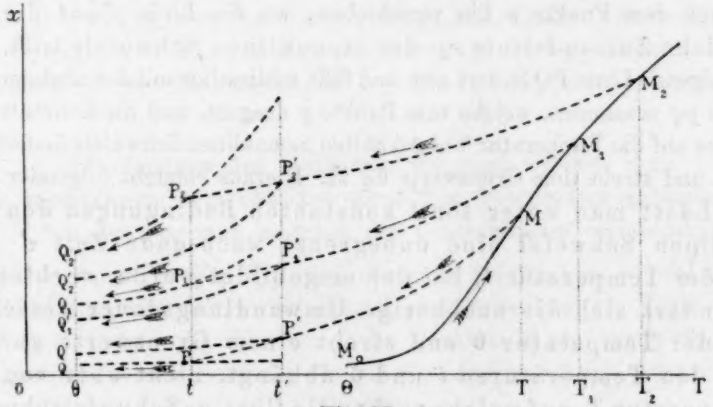


Fig. 25.

[1]) A. a. O. S. 354.

§ 5. **Einfluss der Zeit, welche der monokline Schwefel bei der Temperatur seiner Entstehung geblieben war.**

Wir haben im vorstehenden angenommen, dass der monokline Schwefel, nachdem er bei der Temperatur t gebildet ist, sofort auf die Temperatur θ abgekühlt wurde, bei der man sodann die Umwandlung untersuchte. In diesem Falle ist die absteigende Linie des monoklinen Schwefels, die der darstellende Punkt einschlägt, die Linie PQ (Fig. 26). Die beobachtete Umwandlungsdauer ist dann diejenige, welche zur Konzentration θQ gehört.

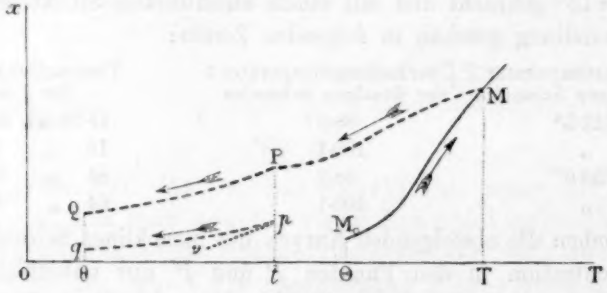


Fig. 26.

Jetzt aber wollen wir den monoklinen Schwefel nach seiner Entstehung bei der Temperatur t eine Zeit τ' bei dieser Temperatur lassen, bevor wir ihn auf die Temperatur θ abkühlen, wo er dann in rhombischen Schwefel umgewandelt werden soll.

Unter dem Einflusse unvermeidlicher kleiner Schwankungen der Überkaltungstemperatur wird der darstellende Punkt sich allmählich von P nach dem Punkte p hin verschieben, wo die Linie $T=t$ die natürliche Zustandslinie vp des monoklinen Schwefels trifft. Die absteigende Linie PQ ändert sich und fällt schliesslich mit der absteigenden Linie pq zusammen, welche vom Punkte q ausgeht, und die Konzentration θQ des auf die Temperatur θ abgekühlten monoklinen Schwefels ändert sich auch und strebt dem Grenzwerte θq zu. Hieraus entsteht folgender Satz:

Lässt man unter sonst konstanten Bedingungen den monoklinen Schwefel eine unbegrenzt wachsende Zeit τ' lang bei der Temperatur t, bei der er gebildet wurde, verbleiben, so ändert sich die nachherige Umwandlungsdauer desselben bei der Temperatur θ und strebt einem Grenzwerte zu, der von den Temperaturen t und θ abhängt, nicht aber von der Temperatur T, auf welche vorher die flüssige Schwefelschmelze erhitzt worden war.

Dieser Satz wird durch die in folgender Tabelle angegebenen Versuche[1]) bestätigt. Dieselben wurden mit Röhren angestellt, die man fünf Minuten auf 129·5° erhitzt hatte: Sodann war die flüssige Schmelze überkaltet und in monoklinen Schwefel umgewandelt worden. Darauf liess man die eine Röhre bei dieser Erstarrungstemperatur, während man die andere auf eine andere konstante Temperatur abkühlte, bei der man dann die Umwandlung in rhombischen Schwefel vornahm. Die erstgenannte Röhre wurde erst später demselben Vorgang unter denselben Bedingungen unterworfen.

Zeit τ' d. Verbleibes bei der Temp. t		Überkaltungstemperatur t der Schmelze	Temp. θ d. Umwandlung	Umwandlungsdauer für 1 cm	
0 Stde.	5 Min.	89·2°	34·8°	23 Min.	5 Sek.
0	35	„	„	7	8
0	5	81·0°	43·1°	17	51
1	5	„	„	5	33
0	5	89·7°	67·8°	25	0
4	5	„	„	7	24
0	5	99·8°	43·1°	44	7
4	5	„	„	17	20
5	55	„	„	17	2

Diese Zahlen bestätigen nicht nur den vorstehenden Satz, sondern sie liefern uns auch noch folgende wichtige Auskunft: Der Punkt q liegt nämlich unterhalb des Punktes Q und folglich der Punkt p unterhalb des Punktes P, selbst wenn die Temperatur T (die hier gleich 129·5° war) nur wenig über der Schmelztemperatur des Schwefels liegt.

Selbst wenn also die Temperatur T nur wenig über dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt, so trifft die Linie MP die Senkrechte $T=t$ oberhalb der natürlichen Zustandslinie des monoklinen Schwefels.

§ 6. Einfluss der Zeitdauer, während welcher man den monoklinen Schwefel bei derselben Temperatur gehalten hat, bei welcher man nachher die Umwandlung vornimmt.

Der Punkt P (Fig. 27) liegt oberhalb des Punktes p, wo die natürliche Zustandslinie vp des monoklinen Schwefels die Linie $T=t$ trifft, selbst wenn die Abscisse T des Punktes M nur wenig über dem Schmelzpunkte des Schwefels liegt. Da der monokline Schwefel zur

[1]) Gernez, a. a. O. S. 355.

ersten Art der Körper mit dauernden Änderungen gehört, so kann man a fortiori behaupten, dass der Punkt Q oberhalb des Punktes ν liegt, bei welchem die Linie $T = \theta$ die natürliche Zustandslinie trifft.

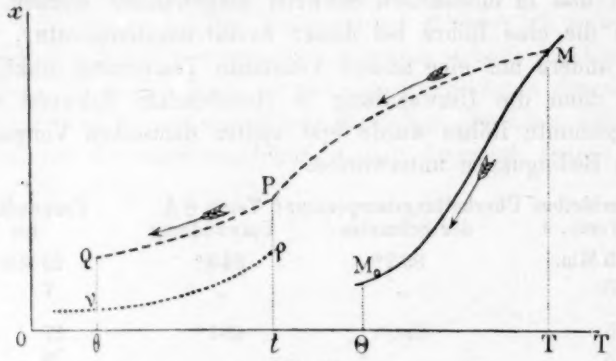


Fig. 27.

Unter dieser Voraussetzung denken wir uns den monoklinen Schwefel vor seiner Umwandlung eine gewisse Zeit τ'' lang bei der anscheinend konstanten Temperatur θ gehalten. Der Punkt Q wird sich unter dem Einflusse kleiner Temperaturschwankungen verschieben und dem Punkte ν zustreben. Die Konzentration des monoklinen Schwefels, die im Anfange gleich θQ war, wird abnehmen und dem Werte $\theta\nu$ zustreben, so dass man folgenden Satz aussprechen kann:

Die Umwandlungsdauer ist eine abnehmende Funktion der Zeit τ'', welche der monokline Schwefel bei der Temperatur der Umwandlung gehalten worden ist, bevor man diese Zustandsänderung hervorruft. Wächst die Zeit τ'' unbegrenzt, so strebt die Umwandlungsdauer einem Grenzwerte zu, der zwar von der Temperatur θ abhängt, nicht aber von den früheren mit dem Schwefel vorgenommenen Änderungen.

Um diesen Satz zu belegen, genügt es, eine lange Zeit hindurch den Gang der Umwandlung in einer Röhre zu beobachten, die bei der konstanten Temperatur θ gehalten wird und mit einer Centimeterteilung versehen ist. Die Trennungsfläche zwischen dem umgewandelten und dem monoklinen Schwefel durchläuft die aufeinanderfolgenden Abteilungen immer schneller und schneller. Folgende Tabelle umfasst die Versuche, bei welchen Röhren fünf Minuten auf 190°, 210° und 265° erhitzt und dann zusammen in ein Bad von 88·9° getaucht wurden. Hier blieben sie zehn Minuten, worauf man den monoklinen Schwefel darin erstarren liess. Sodann wurde dieser in einem Bade von 48° in rhombischen umgewandelt.

Mittlere Umwandlungsdauer für 1 cm	Röhre war erhitzt auf 190°		210°		265°	
Während der drei ersten Stunden	78 Min.	56 Sek.	88 Min.	34 Sek.	150 Min.	0 Sek.
„ „ vierten Stunde	65	33	69	34	100	0
„ „ fünften „	52	10	50	0	88	53
„ „ sechsten „	31	34	38	0	66	40
„ „ siebenten „	—	—	—	—	38	20

Diese Versuche bestätigen deutlich den vorstehenden Satz.

§ 7. Eigenschaften des monoklinen Schwefels, der lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hat.

Wir gehen von normalem Schwefel aus. Er folgt nach dem Schmelzen bei der Temperatur Θ der normalen aufsteigenden Linie M_0M (Fig. 28), während die Temperatur von Θ auf T steigt. Beim Abkühlen auf die Temperatur t beschreibt er eine wohlbestimmte absteigende Linie MP. tP ist die Konzentration, die er bei der Temperatur t zeigt. Von dieser Konzentration hängt bei der Temperatur t seine Erstarrungsdauer, zum Beispiel zu monoklinem Schwefel, ab. Ist er einmal zu monoklinem Schwefel erstarrt, so kühlt man ihn bis auf die Temperatur θ ab, er kommt bei derselben mit einer neuen wohlbestimmten Konzentration θQ an, von welcher seine Umwandlungsdauer zu rhombischem Schwefel bei der Temperatur θ abhängt.

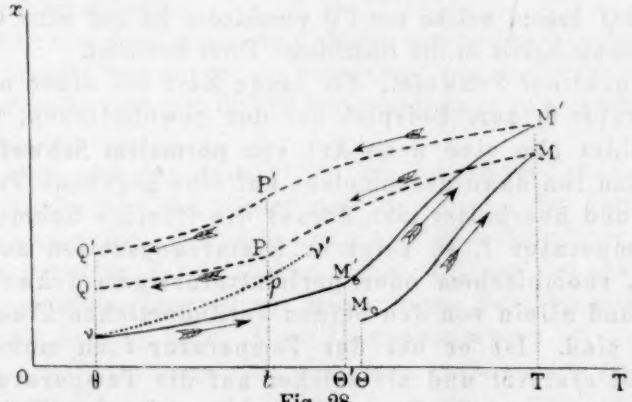


Fig. 28.

Jetzt lassen wir ihn in monoklinem Zustande sehr lange Zeit bei einer Temperatur, die sehr annähernd gleich θ ist und die zum Beispiel auch die gewöhnliche Temperatur sein kann. Die kleinen Temperaturschwankungen werden den Zustand dieses monoklinen Schwefels

dem zur Temperatur θ gehörenden natürlichen Zustande nahe bringen. Der darstellende Punkt geht dabei von der Stellung Q in die Stellung v über.

Nachdem dieser Zustand erreicht ist, lassen wir unsern Schwefel einen ähnlichen Weg beschreiben, wie wir ihn mit dem normalen Schwefel durchlaufen haben. Wir erhitzen diesen monoklinen Schwefel bis zum Schmelzpunkt Θ', der nur wenig niedriger als Θ ist. Der darstellende Punkt wird dabei einer wohlbestimmten aufsteigenden Linie vM_0' folgen, welche vollständig unterhalb der natürlichen Zustandslinie vv' des monoklinen Schwefels liegt. In M_0' schmilzt der Schwefel, und man erhöht nun die Temperatur der Flüssigkeit bis auf den Wert T. Der darstellende Punkt folgt dabei einer neuen aufsteigenden Linie $M_0'M'$, die wohlbestimmt aber von M_0M verschieden ist. Kühlt man hierauf den Schwefel bis zur Temperatur t ab, so wird der darstellende Punkt einer wohlbestimmten absteigenden Linie $M'P'$ folgen. Bei der Temperatur t wird der flüssige Schwefel eine wohlbestimmte Konzentration tP' haben, welche von tP verschieden ist, und welche bei der Temperatur t seine Erstarrungsdauer zu monoklinem, rhombischem oder perlmutterartigem Schwefel bestimmt. Lässt man bei dieser Temperatur t den Schwefel zu monoklinem erstarren und kühlt ihn dann bis auf die Temperatur θ ab, so folgt der darstellende Punkt einer wohlbestimmten absteigenden Linie $P'Q'$. Bei der Temperatur θ wird der monokline Schwefel eine wohlbestimmte Konzentration $\theta Q'$ haben, welche von θQ verschieden ist und seine Umwandlungsgeschwindigkeit in die rhombische Form bestimmt.

Monokliner Schwefel, der lange Zeit bei einer niederen Temperatur θ, zum Beispiel bei der gewöhnlichen, gelegen hat, bildet also eine neue Art von **normalem Schwefel**. Erhitzt man ihn dann geschmolzen auf eine gegebene Temperatur T, und überkaltet man darauf die flüssige Schmelze auf die Temperatur t, so zeigt er Erstarrungszeiten zu monoklinem, rhombischem oder perlmutterartigem Schwefel, die einzig und allein von den beiden Veränderlichen T und t abhängig sind. Ist er bei der Temperatur t zu monoklinem Schwefel erstarrt und als solcher auf die Temperatur θ abgekühlt, so ist seine Umwandlungsdauer in die rhombische Form nur von den Temperaturen T, t, θ abhängig. Diese verschiedenen Umwandlungszeiten hängen nicht von den Änderungen ab, die man mit dem monoklinen Schwefel vor seinem langen Verbleib auf der Temperatur θ vorgenommen hat. Sie

sind aber verschieden von denjenigen, die man für dieselben Werte von T, t, θ erhält, wenn man von normalem rhombischen Schwefel ausgeht.

Zahlreiche Versuche von Gernez bestätigen diesen Satz, sie ergeben aber ausserdem noch folgende Ergänzung:

Die aufsteigende Linie $M_0'M'$ liegt ein wenig oberhalb der aufsteigenden Linie M_0M.

Aus diesem Satze lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die beiden Konzentrationen tP' und $\theta Q'$ sind je um eine kleine Grösse höher als die bezüglichen Konzentrationen tP und θQ.

Wir wollen kurz die verschiedenen Bestätigungen obiger Sätze durchgehen:

1. Monokliner Schwefel, der lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hat, erstarrt nach dem Schmelzen und Erhitzen bei der Temperatur T und nach hierauffolgender Überkaltung bei der Temperatur t wieder in monoklinen Prismen mit einer Geschwindigkeit, die unabhängig von seinen vor der langen Ruhe mit ihm geschehenen Umwandlungen ist.

Liegt die angewandte Temperatur T nicht viel höher als der Schmelzpunkt, so wird obige Erstarrungsdauer ein wenig grösser sein, als die, welche der normale rhombische Schwefel unter denselben Bedingungen zeigen würde.

Dieser Satz fasst zahlreiche Versuche von Gernez[1]) zusammen:

2. Derselbe Satz gilt für die Erstarrungsdauer in rhombischer Form.

3. Derselbe Satz gilt für die Erstarrungsdauer in perlmutterartiger Form.

4. Lässt man den Schwefel bei der Temperatur t in monokliner Form krystallisieren, und wandelt man ihn dann bei der Temperatur θ in rhombischen um, so findet man eine Umwandlungsdauer, die nur von den Variablen T, t, θ abhängt, nicht aber von den Änderungen, die der monokline Schwefel vor seiner langen Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur erlitten hatte. Diese Umwandlungsdauer ist unter sonst gleichen Umständen länger, als wenn man von normalem rhombischen Schwefel ausgeht.

Die Versuche von Gernez[2]) liefern sehr deutliche Bestätigungen dieses Satzes:

---

[1]) Gernez, Journal de Physique (2) **3**, 65. 66. 67 u. 81 (1884).

[2]) A. a. O. (2) **4**, 359 (1885).

Die folgenden Versuche wurden mit Schwefel ausgeführt, bei welchem war

$$T = 130^0 \qquad t = 90{\cdot}1^0 \qquad \theta = 42{\cdot}2^0.$$

	Umwandlungsdauer für 1 cm
Ursprünglich nahm man normalen rhombischen Schwefel	13 Min. 30 Sek.
„ „ „ „ „ „	13 „ 0 „
Man unterwarf ihn verschiedenen Änderungen und liess ihn dann in monokliner Form 45 Tage bei 12° liegen:	73 „ 8 „
Nach anderen Änderungen liess man ihn in monokliner Form 81 Tage bei 12° liegen:	75 „ 0 „

§ 8. Einfluss wiederholter aufeinanderfolgender Krystallisationen in monokliner Form auf die Erstarrungsdauer des überkalteten flüssigen Schwefels.

Normaler Schwefel wurde bei der Temperatur Θ geschmolzen, auf die Temperatur T erhitzt und dann auf die Temperatur t abgekühlt. Der darstellende Punkt beschreibt dabei den Weg M_0MP (Fig. 29). Der flüssige Schwefel hat bei der Temperatur t eine Konzentration tP, von welcher seine Erstarrungsdauer Δ bei Berührung mit monoklinem Schwefel abhängt.

Nachdem der Schwefel monoklin erstarrt ist, erhitzen wir ihn nun auf die Temperatur Θ', die nur wenig von Θ verschieden ist, wobei er schmilzt. Die flüssige Schmelze bringen wir auf die Temperatur T und kühlen sie dann wieder auf die Temperatur t ab. Der darstellende

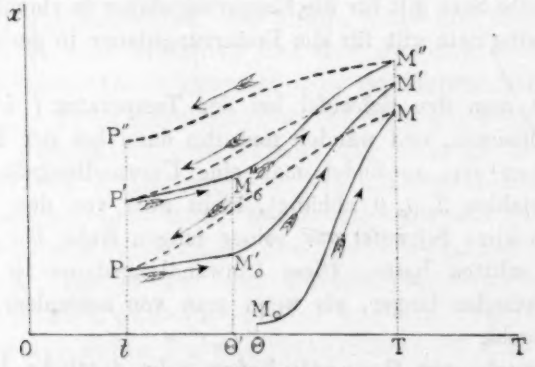


Fig. 29.

Punkt schlägt nun den Weg $PM_0'M'P'$ ein. Der auf t abgekühlte Schwefel hat jetzt die Konzentration tP', von der nun seine Erstarrungsdauer Δ' bei Berührung mit monoklinem Schwefel abhängt.

Wiederholt man nun dieselbe Operation, so geht der darstellende Punkt den Weg $P'M_0''M''P'$. Der auf die Temperatur t abgekühlte flüssige Schwefel wird jetzt eine neue Konzentration tP'' haben. Die Erstarrung der flüssigen Schmelze wird nun bei Berührung mit monoklinem Schwefel einen Wert Δ' zeigen.

Man sieht also, dass eine Reihe von aufeinanderfolgenden Schmelzungen und Erstarrungen unter identischen Temperaturbedingungen die Konzentration im überkalteten flüssigen Schwefel und folglich auch seine Erstarrungsdauer vergrössert, so lange nur die Konzentration einen gewissen Grenzwert nicht überschreitet.

„Es werde zum Beispiel[1]) frischer Schwefel in einem ersten Versuche fünf Minuten lang bei 129·5° erhitzt und dann fünfzehn Minuten bei konstanter Temperatur 100·3° erhalten. Die Erstarrungsdauer für 1 cm Länge beträgt unter diesen Umständen 0·46 Sek.

Mit demselben Rohre, dessen Inhalt vollständig zu monoklinem Schwefel erstarrt sei, wiederholen wir jetzt den Versuch unter denselben Bedingungen 2, 3, 4 ..... n mal. Man findet dann folgende Werte für die Erstarrungsdauer:

Erste Operation	0·46 Sek.
Zweite „	0·62
Dritte „	1·56
Vierte „	1·84
Fünfte „	2·66
Sechste „	4·43
Siebente „	5·88

In einer andern Versuchsreihe, welche sich von der vorstehenden nur durch eine andere Überkaltungstemperatur, nämlich 99·8° anstatt 100·3°, unterschied, wurden folgende Werte beobachtet:

Erste Operation	0·47 Sek.
Zweite „	0·73
Dritte „	0·83
Vierte „	1·26
Fünfte „	2·47
Zehnte „	8·50

Demnach stieg die Erstarrungsdauer in der ersten Versuchsreihe nach sechs Operationen auf das 12·78-fache und in der zweiten nach neun aufeinanderfolgenden Operationen ungefähr auf das 18-fache."

[1]) Gernez, Journ. de Physique (4) **3**, 64. (1884).

IV. Kapitel.

Dauernde Änderungen des rhombischen Schwefels.

§ 1. Umwandlungspunkt und Umwandlungsdauer des rhombischen Schwefels.

Der rhombische Schwefel kann sich in Berührung mit einem Stückchen monoklinen Schwefels in diesen umwandeln[1]). Hierzu genügt es, wenn die Temperatur höher als ein gewisser Grenzwert $Z(x)$ ist, der sich zwar mit der Konzentration x ändert, aber stets höher als 97·2° ist. Dieser Umwandlungspunkt steigt mit wachsender Konzentration x.

Bei einer gegebenen[2]) Temperatur η oberhalb $Z(x)$ vollzieht sich die Umwandlung von rhombischem Schwefel in monoklinen mit endlicher Geschwindigkeit. Die Trennungsfläche zwischen dem umgewandelten und dem noch rhombischen Schwefel braucht eine gewisse Zeit, um sich in einer engen Röhre um die Strecke 1 cm zu verschieben. Bei einem gegebenen Werte der Konzentration x ist diese Umwandlungsdauer um so grösser, je kleiner die Differenz $\left[\eta - Z(x)\right]$ ist. Bei einem gegebenen Werte der Temperatur η ist diese Zeitdauer um so länger, je grösser x ist.

§ 2. Einfluss der Temperatur, auf welche der flüssige Schwefel erhitzt war.

Man schmelze normalen Schwefel und erhitze ihn auf die Temperatur T. Man kühle ihn dann auf die Temperatur t ab, wo er zu rhombischem Schwefel erstarre. Dieser werde darauf bei der Temperatur ζ in monoklinen umgewandelt. Durch ähnliche Betrachtungen, wie im § 3 des vorstehenden Kapitels entwickelt wurden, wollen wir nun zeigen, dass die Konzentration in dem auf die Temperatur ζ gebrachten rhombischen Schwefel unter sonst gleichen Umständen um so grösser ist, je höher die vorherige Erhitzungstemperatur T des flüssigen Schwefels war. Unter sonst gleichen Umständen ist also die Umwandlungsdauer von rhombischem Schwefel um so länger, auf je höhere Temperatur man vorher den flüssigen Schwefel erhitzt hat.

„Man nahm zwei Röhren[3]) mit Schwefel, der noch nicht geschmolzen worden war, und erhitzte sie 5 Minuten lang, die eine bei

[1]) Gernez, Journ. de Physique (2) **3**, 287 (1884).
[2]) A. a. O. S. 288 und Reicher, a. a. O. [3]) A. a. O. 290.

129·5°, die andere bei 187·5°. Man brachte sie dann auf dieselbe Überkaltungstemperatur von 87·2° und säte in beide Röhren rhombischen Schwefel ein. Nachdem alles zu rhombischem Schwefel erstarrt war, wurde die Entglasungsdauer für 1 cm gemessen. Man fand so bei 100° die Zahlen 23 Min. 52 Sek. für die Krystallmasse in der Röhre, die vorher auf 129·5° erhitzt worden war, und 29 Min. 36 Sek. für die Röhre, die man vorher auf 187·5° erhitzt hatte. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen findet man, dass der Einfluss der vorangehenden Erhitzungstemperatur beim Schwefel um so ausgesprochener ist, je höher der rhombische Schwefel erwärmt wurde."

§ 3. Einfluss der Temperatur, bei welcher der rhombische Schwefel entstanden ist.

Ein Versuch von Gernez[1]) ist folgender:

1. Man nimmt normalen Schwefel und erhitzt ihn auf die Temperatur $T = 129{\cdot}5°$. Bei einer Temperatur $t = 108°$ verwandelt man den flüssigen Schwefel in rhombischen, den man dann auf eine Temperatur $\zeta = 100{\cdot}4°$ bringt. Der darstellende Punkt nimmt den Weg M_0MPR (Figur 30). Die Konzentration im rhombischen Schwefel bei der Temperatur ζ hat den Wert ζR.

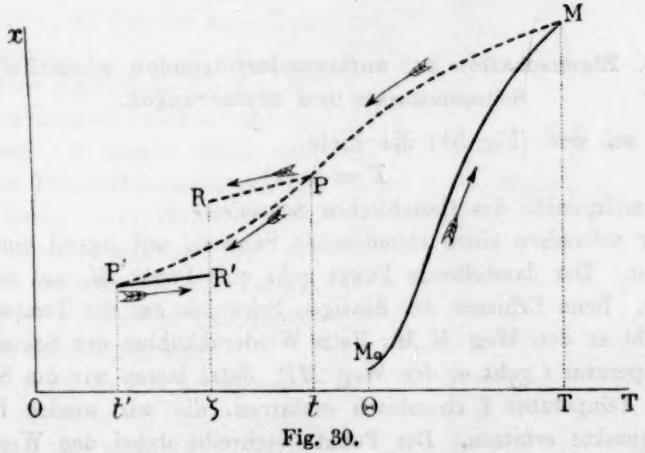


Fig. 30.

2. Man nimmt normalen Schwefel und erhitzt ihn auf dieselbe Temperatur $T = 129{\cdot}5°$. Man kühlt ihn dann auf die Temperatur $t' = 89{\cdot}8°$ ab und bringt darauf den rhombischen Schwefel auch auf

[1]) A. a. O. S. 290.

dieselbe Temperatur $\zeta = 100{\cdot}4°$. Der darstellende Punkt nimmt jetzt den Weg $M_0MPP'R'$. Die Konzentration des rhombischen Schwefels bei der Temperatur ζ hat hier den Wert $\zeta R'$.

Die Konzentration $\zeta R'$ ist von der Konzentration ζR verschieden.

Wenn, wie wahrscheinlich ist, die aufsteigenden und absteigenden Linien des rhombischen Schwefels wenig geneigt sind, so wird die Konzentration ζR beträchtlich höher sein, als die Konzentration $\zeta R'$. Die Umwandlungsdauer des Schwefels bei der Temperatur ζ wird im ersten Falle grösser sein, als im zweiten.

Thatsächlich fand Gernez die Umwandlungsdauer für 1 cm im ersten Falle zu 35 Min. 11 Sek. und im zweiten Falle zu 10 Min. 25 Sek.

§ 4. Natürliche Zustandslinie des rhombischen Schwefels.

Der rhombische Schwefel in der Natur ist Schwefel, welcher sehr lange bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hat und daher in den natürlichen Zustand gelangt ist. Er hat genau dieselben Eigenschaften[1]), wie der aus Schwefelkohlenstofflösung durch Verdampfen erhaltene rhombische Schwefel. Man hat nun für diesen letzteren notwendigerweise $x = 0$. Wir können also folgenden Satz aussprechen: Die natürliche Zustandslinie des rhombischen Schwefels liegt der Linie OT äusserst nahe.

§ 5. Eigenschaften der aufeinanderfolgenden wiederholten Schmelzungen und Erstarrungen.

Es sei $\Theta\Theta'$ (Fig. 31) die Linie

$$T = \Theta(x)$$

der Schmelzpunkte des rhombischen Schwefels.

Wir schmelzen einen rhombischen Schwefel mit irgend einer Konzentration. Der darstellende Punkt geht vom Punkt M_0 auf der Linie $\Theta\Theta'$ aus. Beim Erhitzen des flüssigen Schwefels auf die Temperatur T beschreibt er den Weg M_0M. Beim Wiederabkühlen der Schmelze auf die Temperatur t geht er den Weg MP. Jetzt lassen wir die Schmelze bei der Temperatur t rhombisch erstarren, die wir wieder bis zum Schmelzpunkte erhitzen. Der Punkt beschreibt dabei den Weg PM_0'. Am Punkte M_0' angelangt erhitzen wir den flüssigen Schwefel von neuem bis zur Temperatur T und kühlen ihn dann wieder auf die Temperatur t ab. Der darstellende Punkt durchläuft dabei den Weg $M_0'M'P'$.

[1]) Gernez, Journ. de Physique (2) **3**, 81 (1884).

Der flüssige Schwefel kommt auf die Temperatur t mit einer Konzentration tP' zurück, die im allgemeinen von tP verschieden ist.

Man hat drei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall: Der Punkt M_0' liegt über dem Punkte M_0. Dies ist in Fig. 31 der Fall. Dabei wird der Punkt P' über dem Punkte P liegen. Im überkalteten flüssigen Zustande bei der Temperatur t wird der zweimal geschmolzene Schwefel eine grössere Konzentration haben, als der nur einmal geschmolzene.

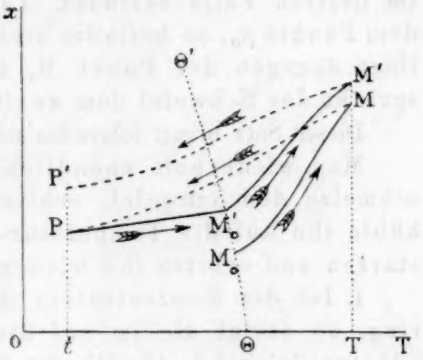


Fig. 31.

Zweiter Fall: Der Punkt M_0' liegt unter dem Punkte M_0. Dies ist der Fall in Fig. 32. Dabei liegt der Punkt P' unter dem Punkte P. Im überkalteten flüssigen Zustande bei der Temperatur t wird der zweimal geschmolzene Schwefel eine kleinere Konzentration haben, als der nur einmal geschmolzene.

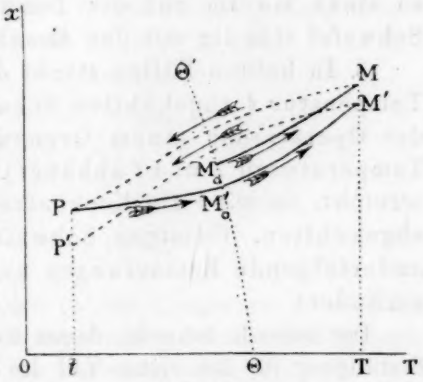


Fig. 32.

Dritter Fall: Der Punkt M_0' fällt mit dem Punkte M_0 zusammen. In diesem Falle fällt auch der Punkt P' mit dem Punkte P zusammen. Der Weg des darstellenden Punktes ist ein geschlossener Kreisprozess $\mu_0\mu\omega\mu_0$ (Fig. 33), den man unendlich oft durchlaufen kann.

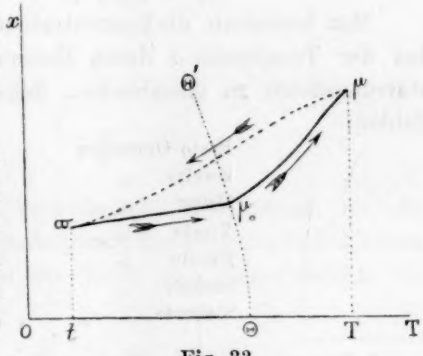


Fig. 33.

Solange wir es mit festem monoklinen Schwefel zu thun hatten, war allein der erste Fall verwirklicht, wie wir oben gesehen haben (III. Kap., § 7). Dagegen können beim rhombischen Schwefel alle drei Fälle verwirklicht werden.

Es giebt auf der Linie $\Theta\Theta'$ einen von den Temperaturen T und t abhängigen Punkt μ_0, bei welchem sich der Schwefel im dritten Falle befindet. Liegt der Punkt M_0 aber unter dem Punkte μ_0, so befindet sich der Schwefel im ersten Falle, liegt dagegen der Punkt M_0 über dem Punkte μ_0, so entspricht der Schwefel dem zweiten Falle.

Dieser Satz bringt folgenden mit sich:

Man wiederhole unendlich oft folgende Operation: Man schmelze den Schwefel, erhitze ihn auf die Temperatur T, kühle ihn auf die Temperatur t ab, lasse ihn rhombisch erstarren und erhitze ihn wieder bis zum Schmelzpunkt.

1. Ist die Konzentration des Schwefels im Anfange gering, so steigt sie im auf die Temperatur t wieder abgekühlten Schwefel ständig mit der Anzahl der Operationen.

2. Ist die Konzentration des Schwefels im Anfange gross, so sinkt sie im auf die Temperatur t wieder abgekühlten Schwefel ständig mit der Anzahl der Operationen.

3. In beiden Fällen strebt die Konzentration des auf die Temperatur t abgekühlten Schwefels mit wachsender Anzahl der Operationen einem Grenzwerte $t\varpi$ zu (welcher von den Temperaturen T und t abhängt). Ist diese Grenze erst einmal erreicht, so wird die Konzentration im auf die Temperatur t abgekühlten, flüssigen Schwefel durch wiederholte aufeinanderfolgende Erstarrungen und Schmelzungen nicht weiter verändert.

Der normale Schwefel, dessen Konzentration sehr klein ist, ist zur Bestätigung für den ersten Teil des vorstehenden Satzes geeignet. In der folgenden Versuchsreihe[1]) hatte man stets:

$$T = 129{\cdot}5^0, \qquad t = 100{\cdot}5^0$$

Man bestimmte die Konzentrationsänderungen des flüssigen Schwefels bei der Temperatur t durch Messung der Änderungen in seiner Erstarrungsdauer zu rhombischem Schwefel. Man erhielt die folgenden Zahlen:

Erste Operation	1 Min.	9 Sek.
Zweite „	1	33
Dritte „	2	2
Vierte „	2	19
Fünfte „	2	15
Sechste „	2	10
Siebente „	2	25

[1]) Gernez, Journ. de Physique (2) **3**, 73 (1884).

Um den zweiten Teil des Satzes zu belegen, handelt es sich darum, mit dem Schwefel den Punkt μ_0 zu überschreiten. Zu diesem Zwecke lässt man den Schwefel, nachdem man ihn auf die Grenzkonzentration $t\varpi$ bei der Temperatur t gebracht hat, zu monoklinem erstarren und erhitzt diesen bis zum Schmelzpunkt. Da die aufsteigende Linie ϖN_0 (Fig. 34) des monoklinen Schwefels viel geneigter ist, als die aufsteigende Linie $\varpi\mu_0$ des rhombischen, so trifft sie die Linie $\Theta\Theta'$ in einem Punkte oberhalb des Punktes μ_0. Eine Krystallisation in monokliner Form genügt also, um den Schwefel in den zweiten Fall übergehen zu lassen, wie die folgenden Beobachtungen [1]) zeigen, bei denen man hatte:

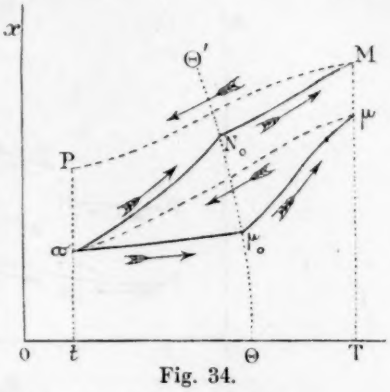


Fig. 34.

$$T = 129{\cdot}5^0, \qquad t = 100{\cdot}1^0$$

		Erstarrungsdauer
Erste Operation	(rhombisch)	2 Min. 34 Sek.
Zweite „	(monoklin)	—
Dritte „	(rhombisch)	4 Min. 24 Sek.
Vierte „	„	2 55
Fünfte „	„	2 20

Hat schliesslich die Konzentration bei der Temperatur t den Wert $t\varpi$ erreicht, so ändert sie sich bei den ferneren aufeinanderfolgenden Operationen nicht mehr. So z. B. bei folgenden Versuchen [2]):

$$T = 129{\cdot}5^0, \qquad t = 100{\cdot}5^0$$

Erste Operation		2 Min. 31 Sek.
Zweite „		2 30
Dritte „		2 30
Vierte „		2 24
Fünfte „		2 32
Sechste „		2 29
Siebente „		2 32

Wir wollen jetzt eine etwas verwickeltere Erscheinung, als die soeben untersuchten, betrachten, die aber auch einer analogen Erklärung zugänglich ist. $\Theta\Theta'$ (Fig. 35) sei die Linie der Schmelzpunkte für

[1]) Gernez, a. a. O. S. 74.
[2]) A. a. O. S. 75.

rhombischen Schwefel und $\Theta_1\Theta_1'$ die Linie der Schmelzpunkte für monoklinen Schwefel.

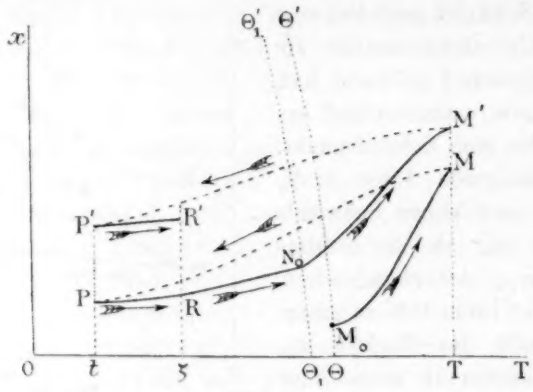


Fig. 35.

Man schmelze rhombischen Schwefel und erhitze ihn auf die Temperatur T (Weg M_0M). Dann kühle man die flüssige Schmelze bis auf die Temperatur t ab (Weg MP). Man lässt nun die Flüssigkeit zu rhombischem Schwefel erstarren und erwärmt denselben wieder bis auf die Temperatur ζ (Weg PR). Man wandelt ihn in monoklinen um, den man bis zum Schmelzpunkt erhitzt (Weg RN_0). Man beginnt dann dieselben Operationen von neuem: Der flüssige Schwefel wird auf die Temperatur T erhitzt (Weg N_0M'), auf die Temperatur t abgekühlt (Weg $M'P'$), zu rhombischem Schwefel erstarren gelassen und wieder bis zur Temperatur ζ erwärmt (Weg $P'R'$), bei welcher man eine neue Umwandlung in monoklinen Schwefel hervorruft.

Man hat drei Fälle zu unterscheiden:

Erster Fall. Die aufsteigende Linie N_0M' liegt über der aufsteigenden Linie M_0M. Auf diesen Fall bezieht sich die Fig. 35. In diesem Falle liegt der Punkt R' über dem Punkte R. Die zweite Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen vollzieht sich langsamer als die erste.

Zweiter Fall. Die aufsteigende Linie N_0M' liegt unter der aufsteigenden Linie M_0M. Diesem Falle entspricht die Fig. 36. Hier liegt der Punkt R' unter dem Punkte R. Die zweite Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen ist schneller als die erste.

Dritter Fall. Die beiden aufsteigenden Linien M_0M und N_0M' decken sich und fallen in eine einzige Linie $\nu_0\mu_0\mu$ zusammen. Für diesen Fall gilt Fig. 37. Wir haben dann einen Kreis-

prozess $\nu_0\mu_0\mu\varpi\varrho\nu_0$, den man unendlich oft durchlaufen kann. Die Umwandlungsdauer von rhombischem Schwefel in monoklinen bei der Tem-

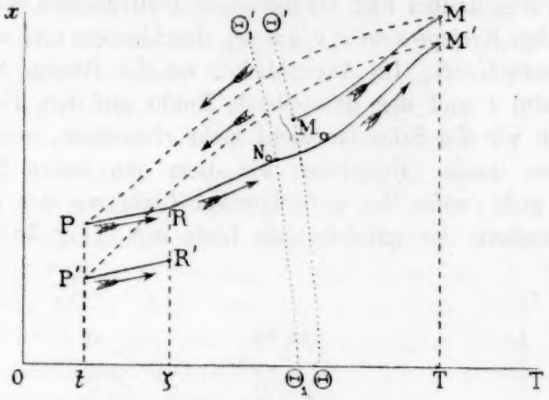


Fig. 36.

peratur ζ wird hier unabhängig von der Anzahl der vorher damit ausgeführten Operationen sein.

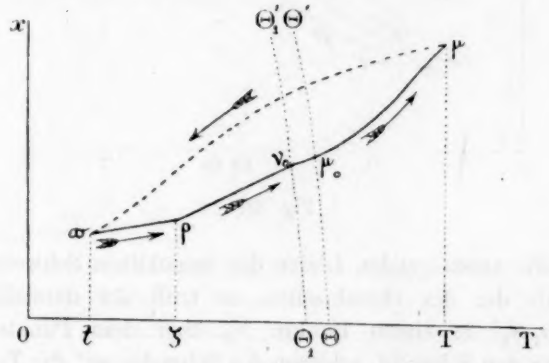


Fig. 37.

Nach den Versuchen von Gernez[1]) findet der erste Fall thatsächlich statt, wenn die zum Punkte M_0 gehörende Konzentration unter einem gewissen Grenzwert liegt. Liegt sie über diesem Grenzwerte, so tritt der zweite Fall ein. Wiederholt man nun mit denselben drei Temperaturen t, T und ζ die soeben beschriebene Reihe von Operationen unendlich oft, so gelangt man allmählich zum dritten Falle. Die Umwandlungsdauer von rhombischem Schwefel in monoklinen bei der Temperatur ζ strebt dabei einem Grenzwert zu, der von den Tempera-

[1]) Gernez, Journal de Physique (2) **3**, 291 (1884).

turen t, T und ζ, nicht aber vom ursprünglichen Zustande des Schwefels abhängt.

Die für den dritten Fall vorgesehenen Bedingungen seien gegeben. Wir wollen den Kreisprozess $v_0\mu_0\mu\varpi\varrho v_0$ durchlaufen, und zwar können wir das unendlich oft. Im Augenblicke, wo der flüssige Schwefel auf der Temperatur t und der darstellende Punkt auf dem Punkte ϖ anlangt, wollen wir die Schmelze nicht mehr rhombisch, sondern monoklin erstarren lassen. Erwärmen wir dann den festen Schwefel, so folgen wir nicht mehr der aufsteigenden Linie $\varpi\varrho$ des rhombischen Schwefels, sondern der aufsteigenden Linie ϖN_0 (Fig. 38) des mono-

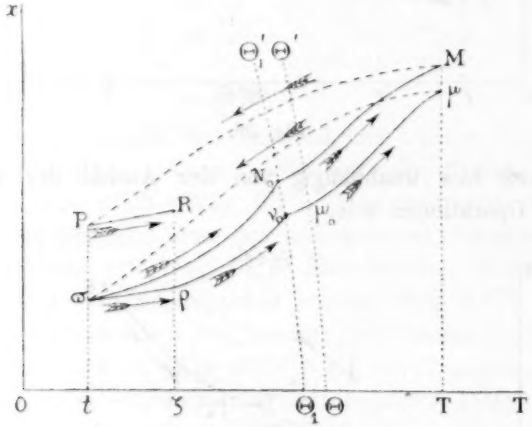


Fig. 38.

klinen. Da die aufsteigenden Linien des monoklinen Schwefels schneller ansteigen, als die des rhombischen, so trifft der darstellende Punkt die Linie $\Theta_1\Theta_1'$ in einem Punkte N_0 über dem Punkte v_0. Jetzt schmelzen wir den Schwefel, erhitzen die Schmelze auf die Temperatur T, überkalten sie bei der Temperatur t, lassen sie zu rhombischem Schwefel erstarren und erwärmen diesen wieder auf die Temperatur ζ. Der darstellende Punkt wird alsdann eine Stellung R einnehmen. ζR wird grösser sein als $\zeta\varrho$. Daher wird rhombischer Schwefel, der aus einem einmal in monokliner Form erstarrten Schwefel dargestellt worden ist, sich langsamer in monoklinen umwandeln, als eine rhombische Schwefelprobe, die vorher eine Reihe von Operationen mit stets rhombischen Erstarrungsvorgängen durchgemacht hat.

§ 6. Geschlossene Kreisprozesse, bei denen der Schwefel heterogene Zustandsänderungen erfährt.

Die Fig. 33 und 37 stellen uns Kreisprozesse dar, wie sie in den Versuchen von Gernez verwirklicht worden sind. Man könnte nach einem ähnlichen Verfahren in Wirklichkeit noch verwickeltere Kreisprozesse herstellen, zum Beispiel den folgenden nach Fig. 39:

In M_0 verwandelt sich rhombischer Schwefel in flüssigen, den man auf die Temperatur T erhitzt (Weg M_0M), dann wird er auf die Temperatur t abgekühlt (Weg MP). Die Schmelze lässt man nun zu rhombischem Schwefel erstarren, den man alsdann bis zu Temperatur ϑ abkühlt (Weg PQ), und den man darauf wieder bis zur Temperatur ζ erwärmt (Weg QR). Jetzt wird der rhombische Schwefel in monoklinen umgewandelt, den man bis zum Schmelzen erhitzt (Weg RN_0). Man steigert darauf die Temperatur der Schmelze, um den darstellenden Punkt wieder nach M_0 zu bringen (Weg N_0M_0).

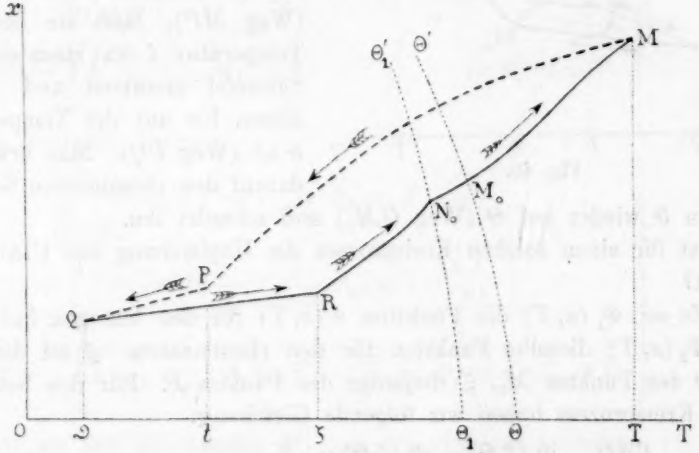


Fig. 39.

Das Gebiet, in welchem sich die Punkte P, Q, R befinden, liegt, wie wir im § 4 feststellten, über der natürlichen Zustandslinie des rhombischen Schwefels. Die aufsteigende Linie QR liegt also, wie in unserer Zeichnung, unterhalb der absteigenden Linie PQ. Der Kreisprozess wird von einer einzigen Schleife gebildet und ist linksläufig, ganz wie die Kreisprozesse in den Fig. 33 und 37.

Genügt ein solcher Kreisprozess der Ungleichung von Clausius? Die Prüfung des Sinnes, in welchem er durchlaufen wird, genügt nicht mehr zur Beantwortung dieser Frage, denn in bestimmten Punkten

dieses Kreisprozesses traten Zustandsänderungen bei konstanten x- und T-Werten auf, während zugleich beträchtliche Wärmemengen abgegeben oder aufgenommen wurden, so zum Beispiel der Übergang des flüssigen Schwefels in eine der festen Formen oder der umgekehrte Vorgang, und ferner der Übergang der einen festen Krystallform in die andere.

Wir werden nun zeigen, wie man solche Kreisprozesse untersuchen und prüfen kann, ob sie die Ungleichung von Clausius erfüllen oder nicht.

Da wir nur die zu dieser Untersuchung geeignete Methode angeben wollen, so werden wir nur einen sehr einfachen Kreisprozess, wie den folgenden, prüfen:

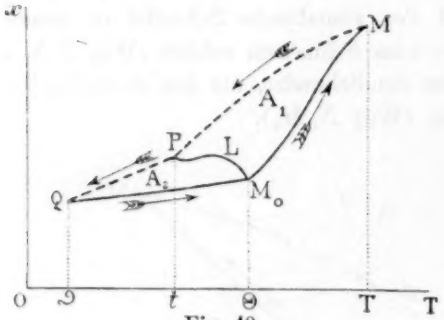


Fig. 40.

Rhombischer Schwefel wird bei der Temperatur Θ geschmolzen und die Temperatur der Schmelze von Θ auf T (Weg M_0M Fig. 40) gesteigert. Dann kühlt man die flüssige Schmelze von T auf t ab (Weg MP), lässt sie bei der Temperatur t zu rhombischem Schwefel erstarren und kühlt diesen bis auf die Temperatur ϑ ab (Weg PQ). Man erwärmt darauf den rhombischen Schwefel von ϑ wieder auf Θ (Weg QM_0) und schmilzt ihn.

Ist für einen solchen Kreisprozess die Ungleichung von Clausius erfüllt?

Es sei $\Phi_1(x, T)$ die Funktion $\Phi(x, T)$ für den flüssigen Schwefel und $\Phi_2(x, T)$ dieselbe Funktion für den rhombischen. ξ sei die Ordinate des Punktes M_0, ξ' diejenige des Punktes P. Für den betrachteten Kreisprozess haben wir folgende Gleichung:

$$E\int\frac{dQ}{T}=\frac{\Phi_1(\xi,\Theta)-\Phi_2(\xi,\Theta)}{\Theta}-\frac{\partial}{\partial\Theta}\left[\Phi_1(\xi,\Theta)-\Phi_2(\xi,\Theta)\right]$$
$$-\int_{M_0MP}\frac{d\left[\Phi_1(x,T)-T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]}{T}$$
$$-\frac{\Phi_1(\xi',t)-\Phi_2(\xi',t)}{t}+\frac{\partial}{\partial t}\left[\Phi_1(\xi',t)-\Phi_2(\xi',t)\right]$$
$$-\int_{PQM_0}\frac{d\left[\Phi_2(x,T)-T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]}{T}.$$

Diese Gleichung lässt sich noch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} E\int\frac{dQ}{T} = &-\int_{M_0MP}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]\frac{dT}{T^2} \\ &-\int_{PQM_0}\left[\Phi_2(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]\frac{dT}{T^2}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wir verbinden die beiden Punkte M_0P durch eine Linie M_0LP, welche die Fläche des Kreisprozesses in zwei Teile teilt. Der eine A_1 von diesen hat den Umriss M_0MPLM_0, der andere A_2 den Umriss PQM_0LP.

Wir haben:

$$\left.\begin{aligned} &\int_{M_0MP}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]\frac{dT}{T^2} \\ &+\int_{PLM_0}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]\frac{dT}{T^2} \\ &=-\iint_{A_1}\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]dx\,dT, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

und in ähnlicher Weise:

$$\left.\begin{aligned} &\int_{PQM_0}\left[\Phi_2(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]\frac{dT}{T^2} \\ &+\int_{M_0LP}\left[\Phi_2(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]\frac{dT}{T^2} \\ &=-\iint_{A_2}\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_2(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]dx\,dT. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Infolge der Gleichungen (2) und (3) wird aus Gleichung (1):

$$\left.\begin{aligned} E\int\frac{dQ}{T} = &\iint_{A_1}\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]dx\,dT \\ &+\iint_{A_2}\frac{1}{T^2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_2(x,T) - T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]dx\,dT \\ &+\int_{PLM_0}\left[\Phi_1(x,T) - T\frac{\partial\Phi_1(x,T)}{\partial T} - \Phi_2(x,T) + T\frac{\partial\Phi_2(x,T)}{\partial T}\right]\frac{dT}{T^2}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Nimmt in unserer flüssigen Schwefelmasse die Konzentration x um dx zu, so findet dabei eine Aufnahme von Wärme $\lambda_1(x,T)\,dx$ statt,

und man hat

$$E\lambda_1(x,T)=\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_1(x,T)-T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_1(x,T)\right]. \tag{5}$$

Findet dieselbe Änderung im festen rhombischen Schwefel statt, so wird dabei die Wärmemenge $\lambda_2(x,T)\,dx$ aufgenommen, und man hat

$$E\lambda_2(x,T)=\frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi_2(x,T)-T\frac{\partial}{\partial T}\Phi_2(x,T)\right]. \tag{6}$$

Schmilzt schliesslich unsere Schwefelmasse mit der Konzentration x bei der Temperatur T, so wird die Wärmemenge $L(x,T)$ aufgenommen, und man hat:

$$EL(x,T)=\Phi_1(x,T)-T\frac{\partial\Phi_1(x,T)}{\partial T}-\Phi_2(x,T)+T\frac{\partial\Phi_2(x,T)}{\partial T}. \tag{7}$$

Infolge der Gleichungen (5), (6) und (7) wird Gleichung (4) zu

$$\int\frac{dQ}{T}=\iint_{A_1}\frac{\lambda_1(x,T)}{T^2}\,dx\,dT+\iint_{A_2}\frac{\lambda_2(x,T)}{T^2}\,dx\,dT+\int_{PLM_0}\frac{L(x,T)}{T^2}\,dT.$$

Die drei Grössen $\lambda_1(x,T)$, $\lambda_2(x,T)$ und $L(x,T)$ sind positiv. Andrerseits kann man, da Θ höher als t ist, die Linie PLM_0 so wählen, dass dT längs dieser ganzen Linie vom Punkte P an bis zum Punkte M_0 beständig positiv ist. Man hat also

$$\int\frac{dQ}{T}>0.$$

Die Ungleichung von Clausius beherrscht somit auch den betrachteten Kreisprozess. Man könnte in analoger Weise zeigen, dass sie auch die andern von uns angegebenen Kreisprozesse beherrscht. Die Umwandlungen des Schwefels liefern uns keine Ausnahme von dieser berühmten Ungleichung.

Zwei Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen.

Von

Paul Drude.

(Mit 14 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Der Wellenerreger. — II. Die erste Methode: 1. Messung der Wellenlänge in Luft. 2. Messung der Wellenlänge in Flüssigkeit. 3. Korrektion wegen Kleinheit des Behälters. 4. Beobachtung absorbierender Flüssigkeiten. — III. Die zweite Methode: 1. Prinzip. 2. Nicht absorbierende Flüssigkeiten. 3. Messung des Temperaturkoëffizienten. 4. Feste Substanzen. 5. Absorbierende Substanzen. — IV. Resultate der 1. Methode. 1. Nicht oder wenig absorbierende Flüssigkeiten. 2. Stark absorbierende Flüssigkeiten. 3. Wässerige Mischungen und Lösungen. 4. Temperaturkoëffizienten. — V. Resultate der 2. Methode. 1. Einheitliche Substanzen. 2. Mischungen. 3. Temperaturkoëffizienten. — VI. Anomale Absorption und chemische Konstitution. — VII. Dispersion.

Einleitung.

Die Untersuchung der Substanzen auf ihre Dielektrizitätskonstante mit Hilfe sehr schneller (Hertzscher) elektrischer Schwingungen hat bekanntlich dann einen wesentlichen Vorteil vor der Untersuchung mit Hilfe langsamer (Rhumkorffscher) Schwingungen oder elektrostatischer Felder voraus, wenn die Substanz elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die letztere stört nämlich um so weniger, je schneller die Schwingungen sind. Während z. B. Wasser sich für elektrostatische Versuche einfach als Leiter verhält und man überhaupt die Existenz seiner Dielektrizitätskonstante durch elektrostatische Versuche in keiner Weise nachweisen kann, verhält es sich, selbst wenn es noch viel Verunreinigungen enthält, z. B. den Flüssen entnommen wird, für die bei meinen Versuchen angewandten elektrischen Schwingungen als absoluter Isolator, d. h. man nimmt nur die Wirkung der Dielektrizitätskonstante wahr, dagegen in keiner Weise die der Leitfähigkeit. Substanzen, die wesentlich besser leiten als Wasser, aber noch wesentlich geringer als Metalle, verhalten sich für diese Schwingungen als „Halbleiter", d. h. man nimmt sowohl die Wirkung der Dielektrizitätskonstante als die der Leitfähigkeit wahr. Letztere Wirkung besteht darin, dass die Energie der elektrischen Schwingungen absorbiert, d. h. in Wärme umgesetzt wird. Die Leit-

fähigkeit dieser „Halbleiter" kann eine verhältnismässig hohe sein, konnte ich doch noch von gesättigter wässriger Kochsalzlösung die Existenz der Dielektrizitätskonstante bemerken, wenn auch keine genaue Messung derselben vornehmen (vgl. unten). — Wird die Leitfähigkeit der Substanz noch wesentlich grösser, ist sie z. B. ein Metall, so wirkt dieselbe auch bei schnellen Schwingungen rein als Leiter, d. h. man nimmt dann keine Wirkung der etwa vorhandenen Dielektrizitätskonstante wahr, sondern nur die Wirkung der Leitfähigkeit. Dieselbe äussert sich wiederum in Absorption, d. h. in Erwärmung. Diese wird aber nun um so kleiner, je höher die Leitfähigkeit ist, bei Metallen ist schon die Absorption fast ganz zu ignorieren. Die Wirkung der Leitfähigkeit ist also eine eigentümliche: bei elektrischen Schwingungen bestimmter Periode sind Substanzen mittlerer Leitfähigkeit die am stärksten absorbierenden, absolute Isolatoren und vollkommene Leiter absorbieren nicht. Eine genauere Untersuchung lehrt übrigens, dass hierfür nicht die alleinige Grösse der Leitfähigkeit, sondern ihr Verhältnis zur Dielektrizitätskonstante der Substanz massgebend ist.

Nach diesen Darlegungen würde es verständlich sein, wenn man zur Messung der Dielektrizitätskonstanten elektrische Schwingungen von möglichst kurzer Periode verwenden wollte, denn dann würde man in möglichst weiten Grenzen Störungen durch etwaige Leitfähigkeit nicht zu erwarten haben. Dem aber steht zweierlei entgegen:

Einmal werden die Apparate unbequem klein bei Anwendung möglichst schneller Schwingungen und die Messungsgenauigkeit leidet. — Andererseits wird bei vielen Substanzen, obgleich ihre Leitfähigkeit nicht stören sollte, die Messung trotzdem durch Absorption gestört, und zwar dies um so mehr, je schneller die Schwingungen sind. Diese Erscheinung, die ich zuerst bei Glycerin und Äthylalkohol gefunden habe, soll „anomale Absorption" genannt werden. Da sie eine hervorragend konstitutive Eigenschaft ist, indem sie fast allein durch Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Molekül hervorgerufen zu werden scheint, bietet ihr Studium an sich oft ein gewisses chemisches Interesse[1]).

Aus diesen Gründen beschreibe ich im folgenden zum Zwecke weiterer Benutzung einen Apparat, der schnelle elektrische Schwingungen von gewisser mittlerer Periode benutzt, nämlich die einerseits kurz genug sind, um einen handlichen Apparat zu liefern, ferner um von der Leitfähigkeit in weiten Grenzen unabhängig zu sein, und auch schon die Existenz von anomaler Absorption erkennen und messen lassen, die

[1]) Vergl hierüber Wied. Ann. **60**, 500 (1897). — Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 940. 1897.

aber andrerseits nicht so kurz sind, dass die Messungsgenauigkeit auch bei nicht absorbierenden Substanzen wesentlich Einbusse erleidet, und dass bei vielen Substanzen eine zu starke anomale Absorption die Messung ihrer Dielektrizitätskonstante unmöglich macht.

Man wird sich allerdings bei Anwendung des Apparates vor Augen halten müssen, dass das Verhalten anomal absorbierender Substanzen von der Periode der elektrischen Schwingungen abhängt, dass also die mit dem beschriebenen Apparate erhaltenen Resultate noch nicht identisch sind mit den bei Rhumkorff-Schwingungen erhaltenen. Für die Absorption ist ja dies sofort evident, denn bei letzteren verhalten sich diese Substanzen nicht absorbierend. Aber auch für die Dielektrizitätskonstante tritt dies ein, z. B. fand ich für Amylalkohol und Glycerin eine ganz bedeutende Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Schwingungszahl[1]). — Übrigens ist diese Abhängigkeit der Eigenschaften von der Schwingungsdauer der elektrischen Wellen nicht eine derartig starke, dass man nur bei Apparaten, die keine millimetergrossen Abweichungen in ihren Dimensionen besitzen, gleiche Resultate erwarten könnte, und überhaupt scheint nur bei einigen Substanzen, besonders den Alkoholen, die Dielektrizitätskonstante, wie sie der Apparat liefert, stark von dem für langsame Schwingungen gültigen Werte abzuweichen.

Die Wahl einer willkürlichen Periode zur Untersuchung beeinträchtigt natürlich in keinem Falle die Brauchbarkeit für allgemeinere oder speziell chemische Zwecke, das zeigt ja auch die optische Untersuchung der Körper mit Natriumlicht.

Bei nicht anomal absorbierenden Substanzen ist im allgemeinen keine Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Schwingungsperiode vorhanden, in einigen Fällen nur scheint eine geringe Abhängigkeit zu bestehen, indem der Apparat ganz wenig andere Werte liefert, als sie bei wesentlich langsameren Wechselzahlen erhalten werden. — Für solche Substanzen ergiebt daher der Apparat im allgemeinen keine neuen Resultate, d. h. nicht solche, welche man nicht auch, soweit es die Leitfähigkeit erlaubt, mit anderen Methoden, die langsamere Schwingungen benutzen, gewinnt. In diesen Fällen möchte ich aber trotzdem besonders die zweite der hier beschriebenen Methoden für manche Zwecke aus dem Grunde empfehlen, weil man von der Leitfähigkeit in weiten Grenzen gar nicht gestört wird, und weil die Dielektrizitäts-

[1]) Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss. (math.-physik. Klasse) **23**, (1896), S. 1. — Wied. Ann. **58**, 1 (1896).

konstante innerhalb weniger Minuten sofort aus der Einstellung am Apparat abgelesen werden kann, mit einer Genauigkeit, die für viele Zwecke ausreichend sein dürfte.

Zu der ausführlichen Beschreibung dieser Methoden an dieser Stelle, obwohl ich schon früher[1]) das wesentliche derselben angegeben habe, drängt mich, abgesehen von der Absicht, meine Resultate bekannt zu geben, einerseits die Hoffnung, dass die Methoden vielleicht von manchem Leser dieser Zeitschrift benutzt werden mögen, andererseits der Umstand, dass gerade hier vor einigen Jahren Thwing[2]) eine in gewisser Hinsicht mit meiner zweiten Methode verwandte Methode beschrieben hat, deren Resultate ich vielfach kontrolliert und nicht bestätigt gefunden habe.

I. Der Wellenerreger.

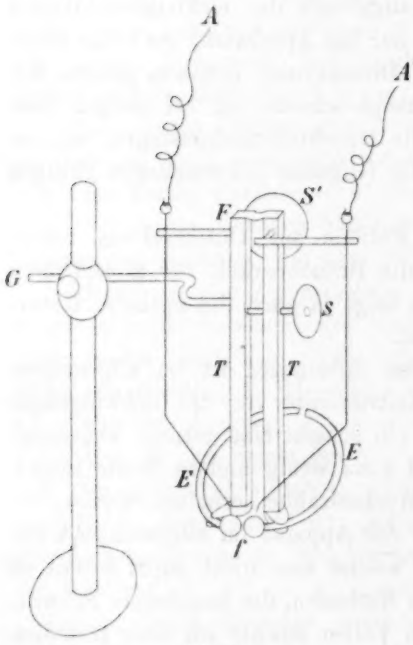


Fig. 1.

Der Wellenerreger ist mit kleinen Abänderungen nach dem Prinzip von Blondlot[3]) konstruiert, nur in bedeutend kleineren Dimensionen. Er besteht im wesentlichen aus zwei halbkreisförmig gebogenen, 3 mm starken Kupferdrähten EE (vergl. Figur 1), die eine Kreisfläche von 5 cm Durchmesser umgrenzen. Die Drähte EE tragen an ihrem einen Ende 6 mm im Durchmesser haltende Messingkugeln, zwischen denen durch Zuleitungen AA' zu einem Induktionsapparat ein Funkenspiel zustande kommt (Erreger-Funken f). Die Enden der Drähte EE gegenüber der Funkenstrecke f sind etwa 4 mm voneinander entfernt. Die Drähte EE sind in zwei Ebonitstützen TT eingeklemmt, die durch die oben verschraubte Stahlfeder F auseinan-

[1]) Ber. der königl. sächs. Ges. d. Wiss. (math.-physik. Klasse) 1895, S. 329; (1896) S. 315. 583. — Wied. Ann. **55**, 633 (1895); **58**, 1 (1896); **59**, 17 (1896); **60**, 500 (1897).

[2]) Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).

[3]) Compt. rend. **113**, 628 (1891).

dergedrückt, während sie durch die Schraube S zusammengehalten werden. Mit Hilfe derselben kann man daher die Erreger-Funken f fein verstellen, d. h. grösser oder kleiner machen. Sie müssen etwa $^1/_2$ mm lang sein, um beste Wirkung zu erzielen. Wird f verkleinert, so ist die Intensität der Wellen geringer. Mit Hilfe des Metallarms G sind die Ebonitstützen TT auf dem Grundbrett des Apparaes befestigt.

Von den Zuleitungen AA' führt die eine (A) metallisch bis zur einen Entladungskugel, während die Zuleitung A' eine kleine (etwa $^1/_2$ mm grosse) Funkenstrecke f' (Zuleitungs-Funkenstrecke) mit der zweiten Entladungskugel bildet[1]). Mit Hilfe der Schraube S' kann man diese zweite Funkenstrecke fein verstellen, zu dem Zwecke, um dadurch ebenfalls die Intensität der Wellen in gewissen Grenzen variieren zu können.

Bisher ist der eigentliche Erreger beschrieben (Primär-Leitung nach Hertz). Die Erreger-Drähte EE sind nun nahe (auf etwa 1 mm Distanz) umgeben von einer 1 mm starken Kupferdrahtleitung (Sekundärleitung), die in der aus der Fig. 2 ersichtlichen Weise in zwei Paralleldrähte DD, die 2 cm Abstand haben, ausläuft. Dieselben sind gebogen, wie die Figur angiebt; das vertikale Stück von DD ist 3 cm lang. Sie sind dann horizontal umgebogen und in $10^1/_2$ cm Entfernung von der Biegung an zwei parallele 25 cm lange Messingröhrchen MM angelötet (vergl. Fig. 2), welche 2 cm Axendistanz haben und $1^1/_2$ mm inneren, $2^1/_2$ mm äusseren Durchmesser. Sie sind durch zwei Ebonithalter PP' mit dem Grundbrett des Apparates verbunden. Die Messingröhren tragen bei kk kleine, in ihr Inneres eingehende Klemmschrauben und dicht an ihrem Ende (1 mm davon) zwei kleine $^1/_2$ mm grosse Löcher ll.

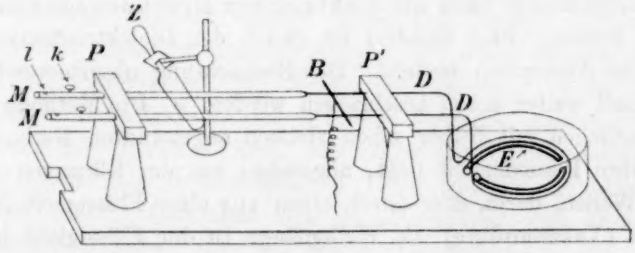


Fig. 2.

Der Erreger befindet sich, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist (der Erreger ist in der Figur nur durch EE angedeutet), in einem mit Petroleum gefüllten Glasgefäss (Krystallisierschale).

---

[1]) Diese Zuleitungsfunkenstrecke ist sehr wesentlich zum guten Zustandekommen der elektrischen Wellen.

Bei B, 7 cm hinter der Biegung von DD, ist ein zur Erde abgeleiteter Metallbügel B über die Drähte DD gelegt (vgl. Fig. 2). Dieser Bügel muss fest auf den Drähten DD liegen, so dass sich dort keine Fünkchen bilden. Geschieht letzteres, so drücke man ihn hin- und herschiebend mit der Hand fest auf. — 16 cm hinter B ist eine stark ausgepumpte Glasröhre Z über die Röhren MM gelegt. Dieselbe leuchtet auf[1]), wenn starke elektrische Schwingungen hinter B vorhanden sind. Man kann dazu jede Röhre verwenden, welche genügend stark evakuiert ist, z. B. die Spektralversuchen dienenden Vakuumröhren. Eine Füllung mit HCl ist günstig. Sehr brauchbar ist der erweiterte Teil sogenannter Zehnderscher Röhren (vgl. Wied. Ann. **47**, 82, 1892), welche elektrolytisch eingeführtes Natrium enthalten und dadurch beliebig lange sehr empfindlich bleiben.

Als Induktorium zur Speisung der Leitungen AA' ist am besten eines von mittlerer Grösse mit Deprez-Unterbrecher zu verwenden. Ich benutzte ein mit 6 Volt gespeistes Induktorium, welches etwa 2 cm Luftstrecke (bei Deprez-Unterbrecher) durchschlagen konnte.

Die bisher beschriebenen Vorrichtungen werden gemeinsam bei beiden Methoden verwandt.

II. Die erste Methode.

Das Prinzip dieser Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten ist, die Wellenlängen der vom Erreger erzeugten Schwingungen in der Luft und in der zu untersuchenden Substanz zu vergleichen. Dieses Verhältnis n kann als elektrischer Brechungsexponent bezeichnet werden. Sein Quadrat ist gleich der Dielektrizitätskonstante, falls keine Absorption besteht. Die Beobachtung absorbierender Substanzen soll weiter unten beschrieben werden. — Die Methode ist also im wesentlichen mit früher schon vielfach angewandten Methoden verwandt, ihre Besonderheit liegt, abgesehen von der Kürze der hier benutzten Wellen, darin, dass durch einen vor einer Flüssigkeit liegenden Indikator (Vakuumröhre) die Wellenlänge in der Flüssigkeit bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2, hier). Dadurch wird die Methode experimentell so bequem.

---

[1]) Man muss im Dunkelzimmer beobachten. Will man bei hellem die Erscheinungen einem Auditorium demonstrieren, so kann man die von mir in Wied. Ann. **55**, 646 (1895) beschriebene Anordnung benutzen. Wenn die Röhre anfangs nicht anspricht, so errege man sie mit dem Induktorium direkt.

1. Die Messung der Wellenlänge in der Luft wird folgendermassen vorgenommen: In die Messingröhren MM werden mit Hilfe der Klemmschrauben kk die Enden einer Kupferdrahtleitung dd (vgl. Fig. 3) eingeklemmt, welche aus zwei 1 mm dicken Paralleldrähten in 1 cm Abstand besteht. Dicht hinter den Röhren MM durchsetzen die Drähte dd ein Ebonitplättchen m, welches sie auf 1 cm Abstand heranführt. Die Drähte dd sind etwa 1 m lang und bilden ein zusammenhängendes Stück, ihr Ende umfasst die Ebonitstütze R. Die letztere bewirkt zugleich eine straffe Spannung der Drähte dadurch, dass R auf ein mit einem Bleigewichte g beschwertes Brettchen b befestigt ist, das sich um runde Metallknöpfe c (in der Figur ist nur einer angedeutet) auf dem Beobachtungstische etwas drehen kann. Dies Brettchen b und die Grundplatte des Erregers enthalten zwei Ausschnitte, in welche ein in Millimeter geteilter Holzmassstab von 1 m Länge einpasst. Die Drähte dd

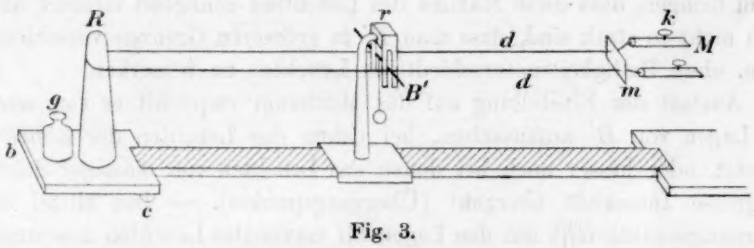


Fig. 3.

werden nun so weit in die Röhren MM eingesteckt, dass das Brettchen b nur auf den Metallknöpfen c ruht, so dass durch das Gewicht g die Drähte dd straff gespannt werden. Über den Drähten dd ist nun ein Metallbügel B' (der zur sicheren Auflage mit einer kleinen Kugel beschwert ist) verschieblich mit Hilfe einer Gabel r, welche an einem Holzschlitten befestigt ist, der auf dem Massstab gleitet. Die Verschiebungen des Bügels B' kann man daher auf dem Massstab ablesen. — Wenn nun das Induktorium in Gang gesetzt und das Zimmer verdunkelt wird[1]), so nimmt man im allgemeinen kein Leuchten der Vakuumröhre Z wahr. Nur bei bestimmten Stellungen des verschieblichen Bügels B' leuchtet dieselbe intensiv auf, nämlich dann, wenn B' von B (nahezu) um ein Multiplum einer halben in der Luft ge-

[1]) Wenn man viel Beobachtungen zu machen hat und elektrische Beleuchtung zur Verfügung steht, so kann man dies leicht durch eine mit dem Fuss zu drückende Kontaktfeder bewirken, die beim Niederdrücken die Leitung der elektrischen Beleuchtung unterbricht und die Speiseleitung des Induktionsapparates schliesst. Lässt der Fuss los, so wird letztere unterbrochen und erstere geschlossen. Man spart durch eine derartige Einrichtung viel Zeit.

messenen Wellenlänge ($^1/_2\,\lambda$) der elektrischen Schwingung vom festen Metallbügel B entfernt ist. In diesen Lagen steht nämlich das Drahtsystem zwischen den Bügeln B und B' in elektrischer Resonanz mit den vor B stattfindenden Erreger-Wellen. Die dem Bügel B nächste Lage von B', bei der dieses geschieht, ist um etwas weniger als $^1/_2\,\lambda$ von B entfernt, sie liegt etwa 31 cm entfernt (ungefähr falls der Holzschlitten auf dem Teilstrich 10 cm des Massstabes steht), die darauffolgende Stellung ist aber genau um $^1/_2\,\lambda$ weiter als die erste (Schlitten etwa beim Teilstrich 47 cm), die zweitfolgende genau um $2.\,^1/_2\,\lambda$ weiter (Schlitten etwa beim Teilstrich 84 cm). — Die Messung der Wellenlänge λ in der Luft geschieht also dadurch, dass man diese drei Stellungen (es genügt auch schon die erste und die letzte) des Bügels B' ermittelt, bei denen die Vakuumröhre Z maximal leuchtet. Durch Regulierung der Funkenstrecken f, f' des Erregers kann man es leicht dahin bringen, dass diese Maxima des Leuchtens genügend intensiv, aber doch nicht so stark sind, dass man B' in grösseren Grenzen verschieben kann, ohne Helligkeitsunterschiede im Leuchten zu bemerken.

Anstatt der Einstellung auf das Maximum empfiehlt es sich auch, die Lagen von B' aufzusuchen, bei denen das Leuchten der Röhre Z einsetzt, oder besser noch bei denen das Leuchten von mässiger Stärke in grosse Intensität übergeht (Übergangspunkte). — Das Mittel der Übergangspunkte fällt mit den Lagen für maximales Leuchten zusammen. Nennt man diese Lagen a_1, a_2, a_3, so ist $\lambda = a_3 - a_1$. Die Messung von a_2 giebt eine Kontrolle, da a_2 das Mittel von a_1 und a_3 sein muss. Es ist λ etwa 72—75 cm. Da λ leicht mit höchstens 3 mm Fehler bestimmt werden kann, so ist also die Genauigkeit bei dieser Messung von λ mindestens $^1/_2\,\%$. Man kann die Genauigkeit leicht höher treiben, z. B. auf $^1/_4\,\%$, wenn man eine längere Drahtleitung dd anwendet, so dass man etwa 5 Resonanzlagen von B' ermittelt[1]). Aus ihnen wird dann $^1/_2\,\lambda$ nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (vergl. unten). Für die meisten Zwecke wird aber schon die erstere Genauigkeit genügen. — Man kann auch den Bügel B' anstatt mit dem Schlitten und der Gabel direkt mit der Hand verschieben. Wenn die den Bügel beschwerende Bleikugel mit einer Spitze nahe über den Holzmassstab schwebt, so kann man die Stellung gut auf ganze Millimeter ablesen; eine grössere Ablesungsgenauigkeit hat kaum Zweck.

[1]) Man kann die Länge der Drahtleitung dd sehr gross wählen, ohne dass in grösserer Entfernung des Bügels B' die Resonanzlagen nicht mehr erkannt würden. Ich konnte z. B. 31 solcher Lagen beobachten.

2. Die Messung der Wellenlänge in der zu untersuchenden Flüssigkeit wird folgendermassen vorgenommen:

Unmittelbar nach der Messung der Wellenlänge λ in Luft werden die Klemmschrauben kk gelöst und die Leitung dd, sowie der Holzmassstab fortgenommen. Dann werden in die Röhren MM die Drähte ss einer einen Glaskasten durchsetzenden Leitung (vgl. Fig. 4) eingeführt, und zwar so weit, dass die Vorderwand des Glaskastens an der Innenseite um 4 mm hinter[1]) der ersten vorhin bestimmten Resonanzlage des Bügels B' liegt. Da der Glaskasten 2 mm dicke Wände hat, so muss also die Vorderwand des Glaskastens an der Aussenseite um nur 2 mm hinter der ersten Knotenlage von B' liegen. Um dies bequem kontrollieren zu können, empfiehlt es sich, vor Fortnahme der Luftleitung dd den Abstand der ersten Knotenlage des B' vom Ebonithalter P mit einem kleinen Millimetermassstabe zu messen.

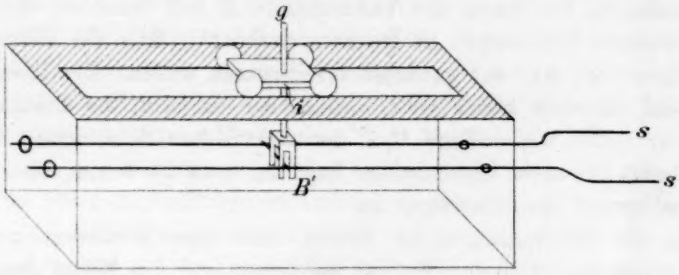


Fig. 4.

Der Glaskasten (von Leybold in Köln bezogen) ist mit einem für alle Flüssigkeiten haltenden (eingebrannten) Kitt versehen. Ich verwende ihn in zwei verschiedenen Grössen:

1. 30 cm lang, 5 cm breit, 6 cm hoch (alles im Lichten gemessen), $^3/_4$ l Flüssigkeit erfordernd.

2. 30 cm lang, 3 cm breit, $3^1/_2$ cm hoch, 270 cm^3 Flüssigkeit erfordernd.

Der Glaskasten ist an Vorder- und Rückwand durchbohrt zum Einlass der Drahtleitungen ss, die 1 cm Abstand haben und vergoldete Kupferdrähte sind. Durch Korkplättchen wird Dichtung erreicht, die Spannung der Drähte ss geschieht durch hintere Schraubenmuttern, während vorn ganz kleine Gegenplatten an die Drähte ss angelötet sind. Die Leitung liegt beim grossen Glaskasten 3 cm, beim kleinen $1^1/_2$ cm über dem Boden. Auf ss ist ein mit kleinem hängenden Ge-

[1]) d. h. um 4 mm weiter vom Metallbügel B entfernt.

wicht beschwerter Metallbügel B' mit Hilfe einer Gabel g verschieblich, die in einem auf Metallschienen rollenden Wagen befestigt ist. Die Metallschienen bilden ein zusammenhängendes Stück und werden, durch Ebonitnasen gehalten, auf den Glaskasten oben aufgelegt. Wenn es sich um schnell verdampfende Flüssigkeiten handelt, so können Glasplatten unter die Metallschiene gekittet werden, die nur für die Gabel g freien Durchtritt lassen; sonst ist also dann der Glaskasten bedeckt. — Eine der Metallschienen ist in Millimeter geteilt, über der Teilung spielt ein am Wagen befestigter Index i, durch den man die Stellungen des Bügels B' auf $^1/_{10}$ mm ablesen kann. Der Index giebt direkt die Entfernung des B' von der Innenseite der Vorderwand des Glastroges an.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird nun in den Glaskasten gegossen und der Bügel B' verschoben. Man findet wiederum ausgeprägte Resonanzlagen, bei denen die Vakuumröhre Z hell leuchtet, während sie dazwischen vollkommen zu leuchten aufhört[1]), falls die Flüssigkeit nicht absorbiert, was wir zunächst voraussetzen wollen. Die Resonanzlagen sind sämtlich gleich weit voneinander entfernt, die Distanz beträgt eine halbe Wellenlänge $^1/_2 \lambda'$ der elektrischen Schwingung in der Flüssigkeit. Die erste Resonanzlage liegt um etwa 2—3 mm näher nach der Vorderwand des Glastroges zu.

Um die Resonanzlagen zu finden, kann man wiederum gut die Übergangspunkte (vgl. oben S. 274) aufsuchen und das Mittel derselben bilden. Bei Flüssigkeiten mit hohem Brechungsexponenten, wie z. B. Wasser, ist die Wellenlänge λ' so klein, d. h. die Resonanzlagen liegen so dicht beisammen, dass auch die Lagen scharf bestimmt werden können, bei denen die Vakuumröhre am wenigsten, d. h. gar nicht, leuchtet. Man findet sie, indem das Mittel zweier benachbarter, nicht durch eine Resonanzlage getrennter Lagen gebildet wird, bei denen das Leuchten der Röhren gerade schwach sichtbar wird. Diese liegen mitten zwischen den Resonanzlagen, sie mögen Dissonanzlagen genannt werden. Ist a_1 die erste Dissonanzlage hinter der Vorderwand des Glastroges, a_2 die erste Resonanzlage, a_3 die zweite Dissonanzlage, a_4 die zweite Resonanzlage etc., so bilden a_1, a_2, a_3, a_4 etc. eine aufsteigende Zahlenreihe, die alle um $^1/_4 \lambda$ voneinander abstehen. Es ist daher

$$a_1 = {}^1/_4 \lambda' - x,\ a_2 = {}^2/_4 \lambda' - x,\ a_3 = {}^3/_4 \lambda' - x,\ a_4 = {}^4/_4 \lambda' - x, \text{ etc.}$$

[1]) Die Funkenstrecken ff' des Erregers müssen passend reguliert werden, damit diese Unterschiede möglichst scharf hervortreten. Es empfiehlt sich, jetzt nur an der Zuleitungsfunkenstrecke f' zu regulieren, da eine Änderung von f eventuell eine minimale Änderung von λ zur Folge haben kann.

Beobachtet man in dieser Weise n Lagen, so dass $a_n = n/4\,\lambda' - x$ ist, so findet man $^1/_4\,\lambda$ und ε nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Auflösung der beiden linearen Gleichungen:

$$\sum a_n = a_1 + a_2 + \cdots + a_n = {}^1/_4\,\lambda' \cdot \frac{n(n+1)}{2} - x.n$$

$$\sum n.a_n = a_1 + 2a_2 + \cdots + n.a_n = {}^1/_4\,\lambda' \cdot \frac{n(n+1)(2n+1)}{2.3} - x\,\frac{n(n+1)}{2}.$$

Die Genauigkeit, mit der auf diese Weise λ' zu erhalten ist, ist sehr erheblich, kann z. B. $^1/_4\,\%$ bei mehrfacher Einstellung durchaus erreichen. Der elektrische Brechungsexponent ist dann

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'}.$$

Da n, d. h. λ' stark von der Temperatur abhängt, so ist dieselbe auf etwa $^1/_2{}^0$ genau zu messen durch ein in den Kasten eingetauchtes Thermometer. Die Dielektritätskonstante ε ist gleich n^2 bei absorptionsfreien Flüssigkeiten. ε ist auf diese Weise, falls es genügend gross ist, so dass viele a_n im Glaskasten zu beobachten sind, bei sorgfältiger Beobachtung mit weniger als $1\,\%$ Fehler zu erhalten, dies zeigen auch die weiter unten nach dieser Methode erhaltenen Resultate. Dass λ' so genau bestimmt werden kann, liegt eben wesentlich daran, dass bei einer Beobachtung einer weiter entfernten Resonanzlage, z. B. von a_5, ein Einstellungsfehler nur mit seinem fünften Teile das Resultat für $^1/_2\,\lambda'$ ändert. Man kann daher in manchen Fällen, z. B. bei Messung des Temperaturkoëffizienten des n, bei denen es nur auf Konstatierung kleiner Änderungen des λ' ankommt, die Messung rein auf die Beobachtung einer vom Flüssigkeitsanfang ziemlich entfernten Resonanz- oder Dissonanzlage beschränken. Dass hierdurch eine grosse Genauigkeit erzielt werden kann, zeigen meine Beobachtungen[1]) an Wasser. Bei kleinen Werten von ε liegen nur wenig Resonanzlagen innerhalb des Glaskastens, die Dissonanzlagen können bei grossen λ' nicht gut bestimmt werden. Die Länge des Glaskastens ist so bemessen, dass mindestens eine Resonanzlage im Kasten liegt. Wenn nur eine innerhalb des Kastens vorhanden ist (z. B. bei Benzol), so kann man $^1/_2\,\lambda'$ nur bestimmen, wenn man jene obige Grösse x kennt. Dieselbe kann man in diesen Fällen etwa 2·5 mm setzen. Sollte sie nämlich selbst um 1 mm von diesem Werte abweichen, so würde das doch nur weniger als $^1/_2\,\%$ Fehler in λ' bedingen. Bei kleinen Werten ε

[1]) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. (math.-physik. Klasse) 1896, S. 340. — Wied. Ann. **59**, 43 (1896).

wird daher mehr als 1% Genauigkeit nicht zu erlangen sein; wollte man dies erreichen, so müsste man längere Flüssigkeitströge verwenden. Glaskasten der benutzten Konstruktion lassen sich allerdings wegen des Einbrennens des Kittes nicht wesentlich länger herstellen.

3. Korrektion wegen der Kleinheit der Glaskästen. Der in der beschriebenen Weise gebildete Wert der Dielektrizitätskonstante ε ist noch mit einem Fehler behaftet wegen der beschränkten Querdimensionen der Glaskästen. Wenn man nämlich λ' in wesentlich grösseren Kästen bestimmt, so fällt es etwas kleiner aus. Die Dielektrizitätskonstante ε wird daher in den Glaskästen, besonders in dem keineren, zu klein beobachtet. Dieser Fehler ist um so bedeutender, je mehr die Flüssigkeit in elektrischer Hinsicht von der umgebenden Luft verschieden ist, d. h. je grösser die Dielektritätskonstante ist. Durch zahlreiche Messungen habe ich durch Vergleich mit den Resultaten, die in so grossen Kästen erhalten werden, dass deren Querdimensionen keinen Einfluss auf das Resultat mehr ausüben, diese Korrektionen, die an ε anzubringen sind, bei einigen Flüssigkeiten ermittelt. Sie sind folgende:

Grosser Glaskasten.

ε	82	33	5
Korrektion in % (zu addieren)	2·2%	0·6	0

Kleiner Glaskasten.

(Die Korrektionen sind für Zwischenwerte von ε, bei denen nicht direkt beobachtet ist, graphisch interpoliert. Dies genügt jedenfalls innerhalb $^1/_2$% Fehler für ε.)

ε	80	70	60	50	40	35	30	25	20	15	10	5	2
Korrektion	4·0	3·9	3·8	3·6	3·3	3·1	2·8	2·4	1·9	1·4	0·8	0·3	0

Zur Herabdrückung dieser Korrektion würde sich also die Anwendung des grossen Glaskastens mehr empfehlen, es stehen aber oft nicht genügende Flüssigkeitsmengen zur Verfügung.

4. Beobachtung absorbierender Flüssigkeiten. Wenn die Flüssigkeit im Glaskasten die Energie der elektrischen Schwingungen absorbiert, so nimmt man nicht mehr so starke Unterschiede im Leuchten der Vakuumröhre Z wahr, falls der Bügel B' über den Drähten des Glaskastens hingleitet; diese Unterschiede werden um so kleiner, je weiter sich B' von der Vorderwand des Glastroges entfernt. Man kann daher weniger Resonanzlagen und Dissonanzlagen auffinden, als wenn keine Absorption vorhanden wäre. Bei sehr starker Absorption kann

man nur die erste Dissonanzlage a_1 beobachten, bei der das Leuchten von Z, wenn auch nicht verschwindet, so doch ein Minimum zeigt. Durch passende Einstellung der Funkenstrecken des Erregers muss man sich dies Minimum möglichst gut beobachtbar machen.

Es kann eintreten, dass trotz grosser Funkenstrecken f und f' des Erregers beim Verschieben des Bügels B' die Vakuumröhre Z überhaupt nicht mehr leuchtet. Dies geschieht, falls eine stark absorbierende Flüssigkeit von nicht sehr hoher Dielektrizitätskonstante den Glastrog füllt. Man muss dann den geraden Kupferbügel B durch einen an derselben Stelle aufgelegten 4 cm langen gebogenen Bügel B ersetzen. Dadurch werden die elektrischen Schwingungen hinter B intensiver und die Röhre Z spricht wieder an. Durch Einsetzen des längeren Bügels B vergrössert sich die Wellenlänge λ um etwa 2 cm, d. h. um 2·7 %. Bei genaueren Bestimmungen muss man λ noch einmal an der Luftleitung (vgl. Abschnitt 1) ermitteln.

Man kann diese Erscheinungen recht gut studieren, wenn man wässrige Lösungen eines Elektrolyten untersucht. Dieselben verhalten sich wahrscheinlich nur entsprechend ihrer Leitfähigkeit (sofern die Konzentration nicht zu hoch steigt, d. h. vielleicht 20 Volumprozent wesentlich überschreitet), Lösungen von Kupfersulfat und Kochsalz haben dies wenigstens gezeigt. — Wenn man nun von reinem Wasser ausgeht, so kann man zunächst auf der ganzen Länge des Glaskastens den Unterschied der Resonanz- und Dissonanzlagen am Leuchten der Vakuumröhre Z wahrnehmen.

Setzt man Salz dem Wasser zu, so bemerkt man zunächst noch keinen Unterschied, z. B. bei der Leitfähigkeit $K = 5 \cdot 10^{-8}$ bezogen auf Quecksilber.

Deutlich bemerkbar wird die Absorption bei der Leitfähigkeit $K = 25 \cdot 10^{-8}$. Es sind dann nur die ersten drei Resonanzlagen und die ersten drei Dissonanzlagen (d. h. die Werte $a_1\, a_2\, a_3\, a_4\, a_5\, a_6$) beobachtbar. Bei $K = 60 \cdot 10^{-8}$ sind nur die ersten zwei Resonanz- und Dissonanzlagen bemerklich (a_1 bis a_4), messbar sogar nur weniger; bei $K = 80 \cdot 10^{-8}$ ist a_1 bis a_3 bemerklich. Zwischen $K = 100 \cdot 10^{-8}$ bis $170 \cdot 10^{-8}$ ist nur a_1 und a_2 bemerklich; zwischen $K = 200 \cdot 10^{-8}$ bis $380 \cdot 10^{-8}$ ist nur a_1, d. h. die erste Dissonanzlage, noch bemerklich. Bei noch grösserer Leitfähigkeit beobachtet man keinen Helligkeitsunterschied im Leuchten der Röhre Z, wenn der Bügel B' verschoben wird.

Man bemerkt nun gleichzeitig, dass die Wellenlänge λ' bei stärkerem Salzzusatz kleiner ist als bei reinem Wasser, z. B. bei der Leitfähigkeit $50 \cdot 10^{-8}$ um etwa 1 %. Der Brechungsexponent n wird also

bei grösserer Leitfähigkeit grösser. Es ergiebt sich nun aus theoretischen Betrachtungen, dass eine derartige Abhängigkeit bestehen muss, selbst wenn die Dielektrizitätskonstante ε der Lösung dieselbe wie die des reinen Wassers ist. Nennt man nämlich $\varkappa$ den Absorptionsindex der Lösung, wobei $\varkappa$ die Bedeutung hat, dass die Amplitude der elektrischen Schwingung nach Durchlaufen einer Wellenlänge λ' im Verhältnis $1 : e^{2\pi\varkappa}$ schwächer geworden ist (die Energie also im Verhältnis $1 : e^{4\pi\varkappa}$), so besteht die Beziehung:

$$\varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2). \tag{1}$$

Der Brechungsexponent n wird dabei ebenso wie bei einer nicht absorbierenden Substanz als Verhältnis der Wellenlängen $\lambda : \lambda'$ definiert.

Es ergab sich nun in der That, dass die Dielektrizitätskonstante ε der wässrigen Lösungen nicht merklich von der des reinen Wassers verschieden war[1]). Um zu einem solchen Resultate zu gelangen, bedarf es natürlich ausser der Kenntnis von n auch der des $\varkappa$. Direkt gemessen habe ich $\varkappa$ nicht, indes giebt es mehrere experimentelle Anzeichen dafür, dass der aus der Leitfähigkeit theoretisch berechnete Wert des Absorptionsindex $\varkappa$ bei wässrigen Lösungen eines Elektrolyten den Thatsachen entspricht. Diese experimentellen Anzeichen liegen einmal darin, dass die bei Lösungen verschiedener Konzentration beobachtbare Anzahl von Resonanz-, bezw. Dissonanzlagen des Bügels B' theoretisch berechnet werden kann und dieses Resultat mit den Experimenten gut übereinstimmt[2]), andererseits in Anwendung der zweiten Methode, die weiter unten beschrieben wird. Dieser letztere Grund ist noch beweisender als der erste.

Der theoretische Wert des Absorptionsindex $\varkappa$ wird folgendermassen gefunden[3]): Es sei σ die Leitfähigkeit nach absolutem elektromagnetischem cgs-Mass, d. h.

$$\sigma = K.1{\cdot}063.10^{-5},$$

falls K die Leitfähigkeit bezogen auf Quecksilber ist, ferner sei c die Lichtgeschwindigkeit (3.10^{10} cm-sek.), λ die Wellenlänge der elektrischen Schwingung in Luft, ε die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit; man setze

$$s = \frac{c\sigma\lambda}{\varepsilon}, \tag{2}$$

---

[1]) Vergl. Wied. Ann. **59**, 17 (1896). — Mit wesentlich langsameren Schwingungen erhielt Smale (Wied. Ann. **60**, 625. 1897) andere Resultate. — Ich werde an anderer Stelle auf die Diskussion hierüber eingehen.

[2]) Vgl. Abhandl. der sächs. Ges. d. Wiss. (math.-phys. Klasse) **23**, 151 (1896). — Wied. Ann. **60**, 43 (1896).

[3]) Vergl. Wied. Ann. **60**, 28, Formel (65).

so ist
$$\varkappa = \frac{2s}{1+\sqrt{1+4s^2}}. \tag{3}$$

Setzt man diesen Wert von $\varkappa$ in die obige Formel (1) ein, so folgt
$$n^2 = \varepsilon\,\frac{1+\sqrt{1+4s^2}}{2}. \tag{4}$$

Auch dieses theoretisch berechnete n stimmt mit den Experimenten überein, allerdings werden bei grosser Leitfähigkeit, d. h. grossem s, die Beobachtungen für n sehr ungenau[1]).

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf wässrige Lösungen eines Elektrolyten. Dieselben verhalten sich „normal", d. h. man kann ihr Verhalten bei den benutzten schnellen Schwingungen im voraus richtig berechnen aus ihrer Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Wassers.

Wie nun aber schon oben S. 268 in der Einleitung bemerkt wurde, giebt es eine grosse Menge von „anomal absorbierenden" Substanzen, welche nämlich stark absorbieren, obwohl sie es nach ihrer Leitfähigkeit nicht sollten. Bei solchen „anomalen" Substanzen beobachtet man den elektrischen Brechungsindex n genau wie vorhin durch Aufsuchung der Resonanz- und Dissonanzlagen. Die Bestimmung des Absorptionsindex $\varkappa$ geschieht, indem man auf die Anzahl beobachtbarer Resonanz- und Dissonanzlagen achtet. Wenn eine wässrige Lösung dieselbe derartige Anzahl zeigt, so ist für beide Substanzen der Absorptionsindex annähernd[2]) gleich. Da man ihn also an der wässrigen Lösung berechnen kann, so hat man ihn dann dadurch auch annähernd für die „anomale" Substanz bestimmt. Wenn letztere nur die erste Dissonanzlage überhaupt erkennen lässt, so muss man zur genaueren Bestimmung von $\varkappa$ prüfen, mit welcher wässrigen Lösung eines Elektrolyten die erste Dissonanzlage etwa ein gleich starkes Minimum des Leuchtens der Vakuumröhre Z erkennen lässt.

[1]) Man erkennt aus der Formel (4), dass bei kleinem s, bei dem allein sich n genau bestimmen lässt, etwaige Änderungen von ε mit zunehmender Leitfähigkeit wohl aus der Beobachtung von n und dem theoretisch berechneten Werte (2) von s zu erschliessen sind, obwohl in s schon ε enthalten ist. Denn bei kleinem s hängt ε sehr wenig von s ab, und dann ist es gleichgültig, ob man zur Berechnung von s den genau richtigen Wert von ε, oder einen nur wenig davon abweichenden benutzt.

[2]) Weshalb die Absorptionsindices nicht streng gleich sind, vgl. Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss. **23**, 153 (1896). — Dort ist auch die strenge Berechnung angegeben. Dieselbe ist aber viel umständlicher, als nach der zweiten Methode, die unten beschrieben ist, deshalb soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Zur Messung von $\varkappa$ aus dem Vergleich mit wässerigen Salzlösungen empfiehlt es sich daher, von letzteren eine gewisse Stufenleiter wachsender Absorption immer bei der Hand zu haben. Benutzt man z. B. *NaCl*, so bietet folgende Tabelle einen Anhaltspunkt für die etwa herzustellenden Lösungen. p ist der Prozentgehalt, d. h. p. Gramm *NaCl* auf 100 g Lösung, K ist die Leitfähigkeit, bezogen auf Quecksilber (nur roh bestimmt[1]), Temperatur etwa 17° [zwischen 16·5 und 17·5]), als Wellenlänge λ ist 73 cm zu Grunde gelegt:

$NaCl + H_2O$. $\vartheta = 17°$, $\lambda = 73$ cm, $\varepsilon = 81$.

p	$K.10^8$	$c\sigma\lambda$	s	$\varkappa$
0·045	8·8	2·03	0·025	0·025
0·21	39·5	9·15	0·113	0·111
0·50	81	18·7	0·230	0·219
0·70	110	25·5	0·315	0·289
0·99	151	35	0·43	0·37
1·29	192	44	0·54	0·44
1·69	247	57	0·70	0·51
2·06	295	68	0·84	0·57
3·88	504	116	1·43	0·71
8·25	950	220	2·71	0·83
25·0	1930	445	5·50	0·91

Hat man in dieser Weise den Absorptionsindex der anomalen Flüssigkeit durch Vergleich mit *NaCl*-Lösungen gefunden, den Brechungsexponenten n direkt beobachtet, so ergiebt sich die Dielektrizitätskonstante aus Formel (1).

III. Die zweite Methode.

1. Prinzip der zweiten Methode. Das Günstige der ersten Methode liegt in ihrer grossen Genauigkeit, dagegen ist es ein Übelstand, dass sie grosse Substanzmengen erfordert und nur auf Flüssigkeiten angewandt werden kann, höchstens auf feste Körper dann, wenn man dieselben pulvert und in indifferenter Flüssigkeit suspendiert.

Diese Übelstände vermeidet nun die zweite Methode, sie ist auch noch bequemer als die erste Methode, dafür aber weniger genau. Durch zahlreiche Beobachtungen kann man die Genauigkeit in der Messung der Dielektrizitätskonstante auf $1^1/_2$ % etwa bringen; wenn man schnell beobachtet, so erhält man etwa 2—3 % Genauigkeit; dies Resultat ist dann aber auch in wenigen Sekunden da.

[1]) Auf 2 % Fehler kommt es nicht an.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, in die Röhren MM (Fig. 5) zwei an ihrem hinteren Ende einen Kondensator tragende Drähte ee so weit einzuschieben, dass die Leitung hinter dem Bügel B (vgl. Fig. 2) in elektrischer Resonanz steht mit den vor B durch den Erreger erzeugten Schwingungen. Diese Resonanz kann man allemal erreichen, wenn die Drähte ee auf eine passende Länge in MM eingeschoben werden. Diese Länge kann nun offenbar nur abhängen von der Kapazität des Endkondensators der Drähte ee. Wenn man ihn also mit Flüssigkeit beschickt, so kann man deren Dielektrizitätskonstante aus der Resonanzlage bestimmen, falls man die Kapazität des leeren Kondensators kennt oder misst.

In gewisser Hinsicht ist diese Methode ähnlich der eingangs citierten von Thwing. Derselbe benutzt nämlich auch eine sekundäre Leitung, welche den mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kondensator enthält, und sucht nun die Resonanzbedingungen mit der primären (Erreger-)Leitung auf. Um diese herzustellen, variiert Thwing die Kapazität der Erreger-Leitung, während nach meiner Methode die Selbstinduktion der Sekundär-Leitung variiert wird, denn die ändert sich allein, wenn die Drähte ee verschieden tief in die Röhren MM eingeschoben werden.

Abgesehen hiervon und abgesehen von anderen Detailanordnungen ist bei der hier beschriebenen Methode aber auch noch ein zweiter wesentlicher Unterschied gegenüber der Thwingschen vorhanden: Thwing benutzt die Resonanz des Unisono, während ich die Oberschwingung (1. Oberton) der Sekundärleitung in Resonanz mit den Erregerschwingungen bringe. Es geschieht dies aus folgendem Grunde:

Wenn Resonanz (einerlei ob mit Grundschwingung oder Oberschwingung) vorhanden ist, so sind lebhafte Schwingungen hinter dem Bügel B vorhanden. Dieselben sollen erkannt werden durch das Leuchten der Vakuumröhre Z. Dieselbe leuchtet aber nur gut, wenn ihre Auflagestellen auf den Drähten oder Röhren starke gegenseitige Potentialdifferenz besitzen. Am Bügel B ist z. B. keine solche vorhanden, man muss daher Z immer einige Centimeter, etwa 10 cm, am besten aber $^1/_4\lambda = 18$ cm[1]), von B entfernen, damit Z überhaupt gut leuchten kann. Wenn nun die Fortsetzung der Drähte DD über den Bügel B hinaus (vgl. Fig. 2) durch einen Kondensator von nicht sehr kleiner Kapazität geschlossen ist, so würde im Falle der Resonanz der Grund-

[1]) Beim Apparat beträgt diese Distanz des Z von B nur 16 cm, weil durch die Kapazitätswirkung der Röhren die erste halbe Wellenlänge verkürzt ist.

schwingung die Sekundärleitung (jenseits B) so kurz sein, dass es keine günstige Auflagestelle für die Röhre Z giebt, die sie zu kräftigem Leuchten veranlasst. — Wenn man nun aber die Sekundärleitung (mit Kondensator) wesentlich länger macht, so giebt es eine Länge, bei der die erste Oberschwingung der Sekundärleitung mit den Erregerschwingungen in Resonanz steht. Diese Länge ist grösser als $^1/_4\lambda$, ja sogar stets grösser als $^1/_2\lambda$. Man kann daher jetzt die Röhre Z um $^1/_4\lambda$ vom Bügel B entfernt über den Röhren liegen lassen, sie wird stets gut leuchten, wenn Resonanz vorhanden ist (und die Substanz im Kondensator nicht absorbiert).

Ich gehe nun zur Beschreibung der Einzelheiten.

2. Nicht absorbierende Flüssigkeiten. Die etwa $1^1/_2$ mm dicken, 25 cm langen Drähte $e\,e$ (Fig. 5) sind durch ein Ebonitstück a fest miteinander verbunden. Dasselbe trägt eine Stütze b und einen

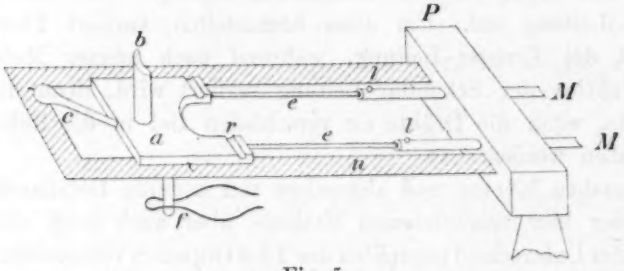


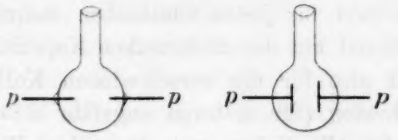
Fig. 5.

Handgriff c. Vermittelst desselben können die Drähte $e\,e$ posaunenartig in den Röhren $M\,M$ verschoben werden. Damit immer guter metallischer Kontakt (ohne Fünkchenbildung) zwischen $M\,M$ und $e\,e$ vorhanden ist, sind die Löcher $l\,l$ in den Röhren $M\,M$ (vgl. oben S. 271) mit je einem kleinen Quecksilbertropfen gefüllt.

Das Ebonitstück a gleitet auf dem Messingstück n, welches in den Ebonithalter P eingesteckt wird (es kann wieder fortgenommen werden, wenn man die erste Methode anwenden will). Die eine Seite von n ist in Millimeter geteilt, über der Teilung spielt ein an a angebrachter Index. n ragt um etwa 30 cm aus P heraus, die Röhren $M\,M$ um $2^1/_2$ cm. Unterhalb des Ebonitstücks a ist an einem Halter eine Feder f befestigt, in welche man das abgeschnittene Ende eines Probierröhrchens schieben kann, wenn man bei verschiedenen Temperaturen beobachten will (vgl. unten).

Die Drähte $e\,e$ ragen etwas in zwei Rillen $r\,r$ des Ebonitstücks a hinein, welche ebenfalls mit etwas Quecksilber angefüllt werden. In

diese Rillen werden nun die Kondensator-Zuführungen eingelegt. Die Kondensatoren bestehen aus kleinen Glaskölbchen mit eingeschmolzenen Platindrähten *p*; die Figuren 6a und 6b geben sie in natürlicher Grösse an. In 6b tragen die Platindrähte 4 mm grosse Platinplatten. Dieser Kolben dient zur Messung kleiner Dielektrizitätskonstanten (bis zum Wert $\varepsilon = 10$ etwa), der Kolben *a* für grössere Dielektrizitätskonstanten (von $\varepsilon = 10$ bis $\varepsilon = 82$). Die Kolben fassen etwa $^1/_4$ cm^3 Substanz, sie können oben mit einem Stopfen verschlossen werden. In den Hals kann ein kleines Thermometer eingeführt werden. Wenn man nun eine Flüssigkeit untersuchen will, sagen wir z. B. Wasser, so füllt man mit Hilfe einer Kapillarpipette (Fig. 9 ist eine praktische Form, durch den verschliessenden Gummiball *g* kann man beliebig saugen oder spritzen, wenn man ihn mit dem Finger deformiert) den Kolben



a. b.

Fig. 6.

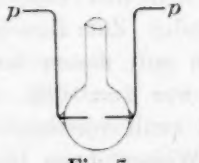


Fig. 7.

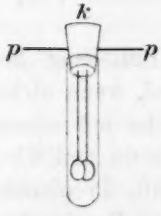


Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 6a etwa bis zur Mitte seines Halses (die elektrische Kapazität ändert sich nicht, wenn sich der Stand der Flüssigkeit um einige Millimeter ändert) und setzt dann den Kolben mit seinen Platindrähten *pp* in die Rillen *rr* des Ebonitstücks *a*. Der Kolbenhals wird gegen die Stütze *b* gelegt (Fig. 5). Dann wird mit Hilfe des Griffes *c* nach Ingangsetzen des Induktoriums und Verdunkelung des Zimmers das bewegliche Stück der Fig. 5 so hin- und hergeschoben, dass man maximales Leuchten der Vakuumröhre *Z* wahrnimmt; oder man kann auch auf Übergangspunkte im Leuchten einstellen und daraus das Mittel nehmen. Die Einstellung wird am Index der Ebonitplatte *a* auf der

Millimeterteilung der Messingschiene n abgelesen, $^1/_{10}$ mm sind zu schätzen. Diese Einstellung ist bei schneller Beobachtung etwa auf 1 mm, bei mehrfacher Widerholung auf $^1/_3$ mm genau. Aus dieser Einstellung ist direkt die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit im Glaskolben abzulesen in folgender Weise:

Wenn man als Nullpunkt des Apparates diejenige Einstellung bezeichnet, bei der ein Stück Metalldraht an Stelle des Glaskolbens in die Rillen rr eingelegt ist, und wenn man die Einstellung bei eingesetztem Glaskolben mit l bezeichnet, gerechnet von jenem Nullpunkte an, so ist[1]) nach der Theorie, wenigstens in sehr grosser Annäherung:

$$\operatorname{cotg} 2\pi \frac{l}{\lambda} = \delta_0 + \varepsilon\delta, \tag{5}$$

wobei ε die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit im Glaskolben ist, während δ_0 und δ zwei für jeden Glaskolben individuelle Konstanten sind. δ ist proportional mit der elektrischen Kapazität des Glaskolbens bei Luftfüllung, ist also für die verschiedenen Kolben, z. B. Fig. 6a und 6b sehr verschieden (für ersteren ungefähr $\delta = 0{\cdot}2$, für letzteren 0·02). δ_0 ist fast für alle Kolben von demselben Werte, etwa 0·1. — λ ist die Wellenlänge der elektrischen Schwingung in Luft, sie kann einmal mit Hilfe einer in die Röhren MM eingesetzten Luftleitung bestimmt werden (vgl. oben S. 274). Sie ändert sich dann kaum, wenn nicht an den Apparat gestossen wird, oder der Bügel B (Fig. 2) verschoben wird.

Obige theoretische Beziehung bestätigt sich nun experimentell mindestens sehr annähernd, wenn nicht vollständig. Zum Beweise teile ich hier eine Messungsreihe mit einem Kolben mit, dessen Kapazität zwischen denen der Figur 6a und 6b lag, es war $\delta = 0{\cdot}089$. Gefüllt wurde der Kolben mit Luft, Propionsäure und zwölf verschieden konzentrierten Mischungen von Propionsäure und Wasser, deren Dielektrizitätskonstanten ε mit Hilfe der ersten Methode bestimmt waren. l ist in Centimetern angegeben, λ betrug 73·8 cm.

Die Zahlen δ der letzten Kolonne sind aus der Formel (5) aus den Einstellungen l von je zwei aufeinander folgenden Flüssigkeiten berechnet. Da deshalb δ als Quotient zweier kleiner Zahlen gebildet ist, so fällt es ungenau aus und schwankt. Aus der Tabelle erkennt man aber, dass ein unregelmässiges Schwanken um den Mittelwert $\delta = 0{\cdot}089$ eintritt, dass sich daher keine systematische Abweichung von der Formel (5) zeigt. — Nach andern Beobachtungen war bei dem-

[1]) Vergl Ber. der sächs. Ges. d. Wiss. (math.-phys. Klasse) 1897, S. 595.

ε	l	$\operatorname{cotg} 2\pi \frac{l}{\lambda}$	δ
1·00	16·07	0·206	0·0878
3·14	14·03	0·394	0·0955
3·79	13·41	0·456	0·0758
4·99	12·56	0·547	0·0738
6·10	11·87	0·629	0·0965
8·51	10·10	0·862	0·0814
10·87	8·94	1·054	0·1060
14·15	7·28	1·402	0·1030
18·8	5·75	1·881	0·0968
24·0	4·68	2·375	0·0677
29·5	4·10	2·747	0·1000
34·8	3·57	3·188	0·0863
41·1	3·07	3·732	0·1034
45·8	2·74	4·219	

selben Kolben δ aus den Einstellungen bei $\varepsilon = 2{\cdot}26$ und $\varepsilon = 10{\cdot}2$ berechnet zu $\delta = 0{\cdot}0905$; aus den Einstellungen bei $\varepsilon = 2{\cdot}26$ und $\varepsilon = 50{\cdot}6$ zu $\delta = 0{\cdot}0836$; aus den Einstellungen bei $\varepsilon = 10{\cdot}2$ und $\varepsilon = 26{\cdot}2$ zu $\delta = 0{\cdot}0853$. — Bei einem andern Kolben (der Fig. 6b) folgte aus $\varepsilon = 1$ und $\varepsilon = 4{\cdot}3$: $\delta = 0{\cdot}206$; aus $\varepsilon = 4{\cdot}3$ und $\varepsilon = 8{\cdot}8$: $\delta = 0{\cdot}218$.

Da also obige Gleichung (5) sich experimentell bestätigt, so kann man mit ihrer Hilfe ε absolut bestimmen, wenn man dieselbe Flüssigkeit in zwei verschiedenen Kolben (die verschiedenes δ, aber gleiches δ_0 besitzen) untersucht und ebenfalls die Einstellungen bei leeren Kolben aufsucht. Man gewinnt dadurch vier Gleichungen, aus denen man leicht die vier Unbekannten ε, δ_0 und die beiden δ der Kolben berechnen kann.

Ein besserer Weg ist, nur ein und denselben Kolben zu benutzen, aber ihn mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten zu füllen, mit der zu untersuchenden und mit einer Aichflüssigkeit von bekanntem ε. Ausserdem muss man die Einstellung mit leerem Kondensator machen.

Der beste und bequemste Weg, der auch unabhängig von dem Bestehen der Relation (5) ist, besteht darin, dass man sich vermittelst der Einstellungen, die derselbe Kolben bei Füllung mit einer Reihe Aichflüssigkeiten von bekanntem ε zeigt, graphisch die Abhängigkeit des ε von l direkt verschafft. Wenn man sich für die beiden Glaskolben, die dem Apparat beigegeben sind, einmal durch sorgfältige Messungen zwei derartige Kurven verschafft hat, so kann man für jede Flüssigkeit ihr ε aus der Einstellung l an der Hand einer der Kurven sofort ablesen. Der Nullpunkt des Apparates kann an jedem Beobachtungstage einmal neu bestimmt werden, öfter ist es jedenfalls nicht nötig, da er sich sehr konstant hält, besonders wenn man nicht die

Erregerfunken f behufs Intensitätsänderungen der Wellen verstellt, sondern nur die Zuführungsfunkenstrecke f'.

Als Aichflüssigkeiten können Mischungen von Benzol mit Aceton und von Aceton mit Wasser benutzt werden. Ich teile im folgenden die Werte ihrer Dielektrizitätskonstante ε mit. Sie sind durch zahlreiche Messungen nach der hier beschriebenen zweiten Methode erhalten, indem sie verglichen wurden mit Wasser, Aceton, Äthylbromid, Äthyljodid, Äther, Benzol, deren ε nach der ersten Methode bestimmt wurden. Benzol (thiophenfrei) und Aceton (aus der Bisulfitverbindung) sind von Kahlbaum bezogen. p bezeichnet den Gehalt an Gewichtsprozenten Aceton (p g Aceton auf 100 g Mischung), ε_{19} ist die Dielektrizitätskonstante bei 19°, $\Delta\varepsilon$ ist die prozentische Abnahme von ε_{19} für 1° Temperaturzuwachs. $\Delta\varepsilon$ ist nicht mit der grössten erreichbaren Genauigkeit bestimmt, sie genügt aber, falls die Temperatur nicht etwa über 4° von 19° verschieden ist, da in ε_{19} Fehler von fast 1% wohl noch vorkommen können.

Aceton und Benzol.

p	ε_{19}	$\Delta\varepsilon$ pro Grad
0	2·26	— 0·1%
5·3%	2·96	— 0·2
9·8	3·56	— 0·3
20·0	5·09	— 0·3
31·0	6·90	— 0·4
40·0	8·43	— 0·4
49·5	10·2	— 0·5
69·4	14·3	— 0·5
84·7	17·3	— 0·5
100·0	20·5	— 0·6

Aceton und Wasser.

0	80·9	
25·0	67·0	
50·0	50·6	
66·9	38·8	$\Delta\varepsilon = -0{\cdot}5\%$ pro Grad
80·2	31·3	
89·9	26·2	
94·9	23·5	
100·0	20·5	

Im folgenden ist in Fig. 10 eine (in kleinem Massstab gezeichnete) Kurve für einen Kolben, dessen δ etwa $= 0{\cdot}089$ ist, bei $\lambda = 73{\cdot}4$ cm angegeben, als Abscissen sind die Dielektrizitätskonstanten, als Ordinaten die Einstellungen l angegeben. Die Kurve ist mit Hilfe jener Aichflüssigkeiten und anderer, deren ε nach der ersten Methode bestimmt war, erhalten.

Aus der Figur ergiebt sich, dass bei grossen Werten der Einstellungen l ein bestimmter Einstellungsfehler von l absolut genommen weniger Einfluss auf das Resultat für ε hat, als bei kleinen l. Der prozentische Fehler für ε ist aber bei mittleren l, d. h. in der Nähe von $l = 9$ cm, am geringsten [1]). Aus diesem Grunde bedient man sich mit Vorteil zweier Kolben verschiedener Kapazität für die verschiedenen Werte von ε (vgl. oben S. 275), weil dann die Einstellungen l sich nicht so weit von dem Werte 9 cm entfernen, dass die verschiedenen ε mit merkbar verschiedener prozentischer Genauigkeit gemessen werden. Im Prinzip kann man natürlich mit Hilfe eines Kolbens sämtliche Werte der Dielektrizitätskonstanten messen.

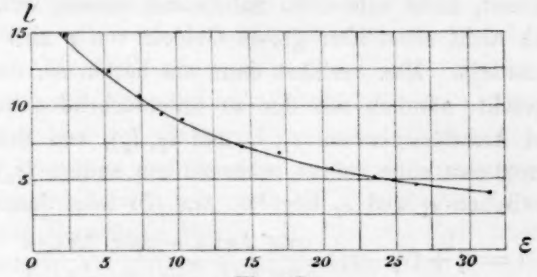


Fig. 10.

Wenn man sich nun eine solche graphische Darstellung verschafft hat, so kann man natürlich die Bestimmung des Nullpunktes (vgl. oben S. 276) ebenso gut durch eine Einstellung mit irgend einer Aichflüssigkeit ersetzen. Wählt man als solche eine derartige, deren ε einigermassen dem ε der zu untersuchenden Substanz nahe liegt, so ist man dadurch zugleich dem Einfluss enthoben, den eine geringe Abweichung der Wellenlänge λ bei der Messung von dem bei der Ausmittelung der Tafel stattfindenden Werte des λ hat.

Wie schon oben bemerkt wurde, sind bei unveränderter Lage des Bügels B (d. h. wenn seine Lage etwa auf $^1/_2$ mm dieselbe bleibt) Änderungen von λ nicht vorhanden; dagegen ändert sich λ um etwa 2 cm, wenn der gerade Bügel B durch einen an derselben Stelle aufgelegten, 4 cm langen gebogenen Bügel B ersetzt wird. Wie wir weiter unten sehen werden, ist dies bei Untersuchung absorbierender Substanzen oft notwendig. Man kann dann nicht aus der bei dem langen

[1]) Er beträgt, wie aus der Figur ersichtlich, für einen Fehler von 1 mm in l etwa 2% Fehler für ε. Bei wiederholten Messungen kann man fast $^1/_2$ mm Einstellungsgenauigkeit für l erreichen, d. h. 1% Fehler in ε. Dies zeigen auch die unten angegebenen Resultate.

Bügel B gewonnenen Einstellung l und aus der für gerade Bügel B gültigen Kurve die Dielektrizitätskonstante ablesen, sondern muss von l eine Korrektion abziehen, die je nach dem Werte von l etwas verschieden ist. Sie ist in folgender Tabelle enthalten, alle Zahlen sind in Centimetern angegeben.

Korrektion bei Ersatz des kurzen Bügels durch 4 cm langen:

l	3	5	7	9	11	13	15 cm
Korrektion (zu subtrahieren)	0·17	0·25	0·34	0·40	0·46	0·48	0·49 cm

Wenn man mit einem Kolben, dessen Konstanten δ und δ_0 man noch nicht kennt, nicht zahlreiche Substanzen messen will, so braucht man natürlich nicht seine über grosse Gebiete von ε sich erstreckende Kurve zu ermitteln. Man verfährt dann am besten so, dass man drei Messungen macht, nämlich mit der zu untersuchenden Substanz (ε, l) und mit zwei Aichflüssigkeiten $(\varepsilon_1, l_1$ und $\varepsilon_2, l_2)$, von denen die eine (ε_1) dem ε möglichst nahe kommt, während die andere (ε_2) so gewählt ist, dass ε zwischen ε_1 und ε_2 liegt[1]). Aus (5) folgt dann:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,\frac{\operatorname{cotg}^2 2\pi l/\lambda - \operatorname{cotg} 2\pi l_1/\lambda}{\operatorname{cotg} 2\pi l_2/\lambda - \operatorname{cotg} 2\pi l_1/\lambda}.$$

λ braucht man nur ganz roh zu kennen, wenn ε_2 sich ebenfalls nicht sehr viel von ε unterscheidet.

3. Messung des Temperaturkoëffizienten. Zur Messung des Temperaturkoëffizienten benutzt man Kolben der Figur 7. Derselbe wird mit seinen Platindrähten pp in die Rillen rr des Ebonitstücks a (Fig. 5) eingehängt, nachdem zuvor das abgesprengte Ende eines Probierröhrchens unter das Ebonitstück a geschoben ist, gehalten durch die Feder f (Fig. 5). Der Glaskolben hängt auf diese Weise in dem Probierröhrchen, dasselbe wird mit Paraffinöl gefüllt, das man durch eine untergestellte ganz kleine Gasflamme[2]) schnell stark erhitzen kann. Wasserfüllung des Probierröhrchens ist unthunlich, weil die Platindrähte pp in der Berührung mit dem Wasser wegen seiner grossen Dielektrizitätskonstante eine so grosse elektrische Kapazität besitzen, dass dagegen die Kapazität der Platindrähte im Innern des mit der zu unter-

[1]) Es ist wenigstens günstig, die Wahl so zu treffen; notwendig ist es natürlich nicht.

[2]) Man verschafft sich dieselbe am einfachsten durch Ausziehen einer dickeren Glasröhre, so dass man durch einen Quetschhahn eine ganz kleine Flamme erzielen kann.

suchenden Flüssigkeit gefüllten Kolbens, auf deren Messung es ankommt, sehr klein ist. — Bei Füllung mit Paraffinöl ist dagegen die äussere Kapazität so klein, dass ihre Änderung durch Temperaturvariation des Paraffinöls oder kleine Unterschiede in seiner Standhöhe nicht zu bemerken sind. Allerdings haben grosse Unterschiede in der Standhöhe, die etwa 1 cm betragen, Einfluss. Daher muss immer mit vollem Bade beobachtet werden.

Um bei kalter Temperatur zu untersuchen, kann man vorher gekühltes Paraffinöl benutzen. Das Innere des Glaskolbens nimmt sehr schnell, sicher nach 5 Minuten, die Temperatur des Bades an.

Zur Messung des Temperaturkoëffizienten der Dielektrizitätskonstante ε des Kolbeninnern kann man sich entweder einer für den Kolben durch Aichflüssigkeiten erhaltenen Kurve bedienen (vgl. oben S. 287), wobei man dann die Nullpunktsbestimmung ($l = 0$) ersetzen kann durch die Einstellung mit einer Aichflüssigkeit, oder man misst die Einstellungen l ausser bei der für zwei verschiedene Temperaturen zu untersuchenden Flüssigkeit auch bei einer, oder wenn man das zu messende ε noch gar nicht kennt, bei zwei Aichflüssigkeiten. Die Berechnung folgt dann aus Formel (5) S. 286. Im letzteren Falle bedarf man einer (rohen) Kenntnis des Nullpunktes. Derselbe liegt hier, da die Platindrähte *pp* länger als bei den in Abschnitt II benutzten Glaskolben sind, näher nach dem Erreger zu. Zur Bestimmung des Nullpunktes füllt man entweder den Glaskolben 7 mit Quecksilber[1]), oder man hängt an Stelle des Kolbens einen nach Form der Platindrähte des Glaskolbens gebogenen Draht in die Rillen *rr* des Ebonitstücks *a*.

4. Feste Substanzen. Wenn dieselben unter 500° schmelzen, so kann man sie dadurch untersuchen, dass man sie in den Glaskolben der Fig. 6a, 6b oder 7 schmilzt und darin erstarren lässt. Das Verfahren ist dann gerade so, wie bei Flüssigkeitsfüllung des Kolbens. Wenn sich die Substanz beim Erstarren stark zusammenzieht, so könnte allerdings befürchtet werden, dass innere Hohlräume ein etwas zu kleines ε liefern. Indes tritt dies bei der kleinen angewandten Substanzmenge fast nie ein. Wenn sich die Substanz beim Erstarren stark ausdehnt, so kann eventuell der Glaskolben zersprengt werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, Kolben der Fig. 8 zu benutzen. In einem Kork *k* sind zwei Platindrähte *pp* fest eingesenkt, die unten zwei angeschweisste

[1]) Gesättigte wässrige Kochsalzlösung giebt auch schon nahezu den richtigen Nullpunkt, wenigstens wenn nicht die Platindrähte im Inneren des Kolbens allzu kurz sind.

3 mm grosse Platinplättchen tragen. Dieser Kork k wird auf eine kleine, unten zugeschmolzene Glasröhre aufgesetzt, nachdem sie mit der Substanz (geschmolzen) beschickt ist. Wenn jetzt die Substanz beim Erstarren die Glasröhre sprengen sollte, so ist der Verlust sehr bald ersetzt, denn solche Glasröhren kann man sich leicht in grosser Zahl selbst herstellen. — Zur Messung der Dielektrizitätskonstante bedient man sich auch am zweckmässigsten zweier Aichflüssigkeiten, man muss nur darauf achten, dass dieselben die Glasröhre möglichst in der gleichen Höhe füllen, wie die zu untersuchende Substanz, und dass die Platindrähte pp in ihrem unteren Teile nicht verbogen werden, weil sich sonst ihre Kapazität ändert.

Beide Voraussetzungen werden aber nicht streng erfüllbar sein, besonders bei starker Volumänderung, beim Erstarren ändert sich die Einfüllhöhe der Substanz etwas und damit die Einstellung l, selbst wenn ε sich beim Erstarren nicht ändern würde. Aus diesem Grunde liefert die Benutzung dieser Glaskolben nicht die grösste, hier erreichbare Genauigkeit, sie kann aber zur annähernden Schätzung, besonders wo es sich um Untersuchung der Absorption fester Substanzen handelt (vgl. weiter unten), gute Dienste leisten; ebenso liefert sie für den Temperaturkoëffizienten bei starker Temperaturausdehnung der Substanz nur rohe Resultate, da bei diesen Kolben die Einstellungen l von der Einfüllhöhe abhängen. Als Bad kann man natürlich hier jede beliebige Flüssigkeit, z. B. auch Wasser, verwenden, da die Platindrähte pp mit dem Bade hier nicht in Berührung kommen.

5. Untersuchung absorbierender Substanzen. Die Absorption der Substanz im Kolben macht sich dadurch bemerklich, dass man bei keiner Länge der Sekundärleitung so gutes Leuchten der Vakuumröhre Z erzielen kann, als bei nicht absorbierenden Substanzen, bei starker Absorption leuchtet die Röhre Z unter gewissen Umständen überhaupt nicht mehr auf, auch wenn man das Ebonitstück a über seinen ganzen Spielraum hinschiebt. Man darf nun aber nicht schliessen, dass der Absorptionsindex $\varkappa$ (vgl. oben S. 280) der Substanz im Kolben um so grösser ist, je schlechter die Röhre Z anspricht, sondern es ist auch die Einstellung l, welche der Resonanzstellung entspricht, von wesentlichem Einfluss auf die Leuchtintensität. Wenn man z. B. die wässerigen Lösungen von $NaCl$ untersucht, wie sie oben S. 282 in der Tabelle angeführt sind, in einem Kolben, dessen $\delta = 0{\cdot}024$, $\delta_0 = 0{\cdot}10$ ist (Fig. 6a), so spricht bei der 1·29 prozent. Lösung, deren $\varkappa = 0{\cdot}44$ ist, die Röhre Z am schlechtesten an, nämlich selbst bei 4 cm langem Bügel B und günstigsten Funkenstrecken f und f' äusserst schlecht,

während bei der 25 prozent. Lösung, deren $\varkappa = 0{\cdot}91$ ist, die Röhre Z schon bei geradem Bügel B gut leuchtet und zwar fast ebenso stark als bei der 0·045 prozent. Lösung, deren $\varkappa$ nur den Betrag von 0·025 hat. Bei diesen beiden letzten Lösungen unterscheidet sich aber die Resonanzstellung l sehr wesentlich voneinander, sie ist nämlich für die konzentriertere wesentlich kleiner als für die verdünnte Lösung. Dieses Verhalten ist typisch für alle wässerigen Lösungen eines Elektrolyten: mit zunehmender Leitfähigkeit, d. h. Konzentration, wird l stetig kleiner, das Leuchten der Röhre in den Resonanzstellungen l geht aber durch ein Minimum hindurch und nimmt bei sehr grosser Leitfähigkeit wieder zu.

Dass dieses so sein muss, ergiebt schon die einfache Überlegung, dass bei Einlegung eines Metalldrahtes in die Rillen rr des Ebonitstücks a die Nullstellung $l = 0$ erreicht wird und die Röhre Z dann sehr gut leuchtet. Man kann nun aber diesen Vorgang bei wässerigen Elektrolyten dem Versuche durchaus entsprechend im voraus berechnen, indem man seine Leitfähigkeit misst und als Dielektrizitätskonstante die des reinen Wassers benutzt. In dieser Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die also sowohl in den Einstellungen l besteht, als auch darin, dass man im voraus sagen kann, bei welcher Konzentration die Röhre Z am schlechtesten leuchten wird, ferner bei welchen zwei verschieden konzentrierten Lösungen Z gleich stark leuchten wird, liegt eine weitere Bestätigung dafür, dass der Absorptionsindex solcher wässeriger Elektrolyten wirklich der Theorie entspricht, und dass die Dielektrizitätskonstante jedenfalls nicht wesentlich von der des reinen Wassers ($\varepsilon = 81{\cdot}7$ bei 17°) abweicht. Diese Bestätigung ist noch viel beweisender, als die oben S. 280 genannte, da man hieraus auf die absoluten Werte der Absorptionsindices schliessen kann, nicht nur auf die relativen.

Wie nun die Theorie zu ihren Schlüssen kommt, will ich hier nicht ausführlich ableiten, da ich hier nur die Praxis der Methode angeben möchte. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Ber. der sächs. Ges. der Wiss., math.-phys. Kl., 1896, S. 583 ff., habe dort allerdings noch nicht die praktischsten, hier brauchbaren Formeln abgeleitet. Das wesentliche dieser theoretischen Überlegungen besteht darin, dass sie lehren, in welcher Weise die elektrischen Schwingungen, welche vom Erreger über den Bügel B den Drähten ee entlang gesandt werden, am Ende derselben, d. h. am Glaskolben, reflektiert werden. Sie werden dort total reflektiert, falls der Kolben mit einer nicht leitenden oder sehr gut leitenden Substanz (z. B. Quecksilber) gefüllt ist, dagegen

erleiden sie eine Schwächung ihrer Amplitude, falls die Substanz im Kolben absorbiert. Nennt man das Verhältnis der einfallenden Amplitude der elektrischen Welle zu der am Glaskolben (Kondensator) reflektierten ϱ, so ist klar, dass das Leuchten der Röhre Z in der Resonanzstellung des Glaskolbens nur von ϱ abhängen kann. Wenn für zwei verschiedene Substanzen ϱ gleich ist, so muss auch das Leuchten von Z gleich intensiv sein und umgekehrt.

Für solche leitende Flüssigkeiten, die sich wie wässerige Elektrolyten „normal" verhalten, kann man nun die Amplitudenschwächung ϱ in folgender Weise berechnen: Nennt man δ_0 und δ die beiden Konstanten des angewandten Glaskolbens (vgl. oben S. 286; nach der dortigen Formel (5) kann man δ_0 und δ aus den Einstellungen l mit zwei nicht absorbierenden Aichflüssigkeiten sofort finden), haben ferner c, σ, λ die früheren Bedeutungen (vgl. S. 280, d. h. $c = 3 \cdot 10^{10}$, σ Leitfähigkeit nach elektromagnetischem Mass, λ = Wellenlänge = 73 cm), so setze man:

$$a = 2c\sigma\lambda . \delta, \quad b = \delta_0 + \varepsilon\delta;$$

dann folgt

$$\varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 + 1 - 2a}{a^2 + b^2 + 1 + 2a}.$$

Wenn man daher auf die Leuchtintensität der Röhre Z bei den verschieden konzentrierten wässerigen Lösungen achtet, so kann man an der Hand dieser Formel zu jeder Leuchtintensität die zugehörige Amplitudenschwächung ϱ berechnen. Die folgende Tabelle enthält für die schon oben S. 282 genannten $NaCl$-Lösungen bei dem Glaskolben, dessen $\delta_0 = 0{\cdot}10$; $\delta = 0{\cdot}0244$ ist (Fig. 6a), die ϱ^2 bei der Temperatur von etwa 20°. Die letzte Kolonne bezeichnet die Art des Leuchtens der Röhre, wobei immer die Funkenstrecken f und f' auf möglichst gute Wirkung eingestellt waren, d. h. nicht zu klein, aber auch nicht allzu gross waren. Die beste Wirksamkeit kann man am Apparat leicht durch Drehen der Schrauben S und S' (Fig. 1) ausprobieren.

p	ϱ^2	Leuchten
0·045	0·93	Bei geradem B und grossem f' gut.
0·21	0·71	„ „ B andeutend. Bei 4 cm B gut.
0·50	0·53	Bei 4 cm B andeutend.
0·70	0·45	„ „ B spurenweise.
0·99	0·41	Bei 4 cm B kaum spurenweise
1·29	0·40	„ „ „ „ „
1·69	0·41	„ „ „ „ „
2·06	0·44	„ „ „ spurenweise
3·88	0·56	Bei 4 cm B andeutend
8·25	0·72	„ geradem B gut andeutend
25·0	0·85	„ „ „ und grossem f' gut.

In der Tabelle bedeutet „4 cm B“ den Ersatz des geraden 2 cm langen Bügels B durch einen 4 cm langen, gebogenen Bügel. Der Wert $\varrho^2 = 0{\cdot}6$ ist ungefähr der Grenzwert, unterhalb dessen ein Ansprechen der Vakuumröhre bei geradem Bügel überhaupt nicht mehr zu erzielen ist. „Leuchten andeutend“ bedeutet, dass die Röhre nicht kontinuierlich, sondern nur stossweise aufleuchtet; „spurenweise“ bedeutet, dass diese Leuchtstösse noch seltener eintreten.

Ich habe an anderer Stelle[1]) die Amplitudenschwächung unterschieden nach den Bezeichnungen:

„Sehr gering“, wenn erst bei kleinen Zuführungsfunken f', bei denen der Apparat am empfindlichsten zur Bemerkung geringer Amplitudenschwächung arbeitet, überhaupt eine kleine Schwächung der Leuchtintensität der Röhre gegenüber dem Leuchten bei einer absorptionsfreien Kolbensubstanz (z. B. bei leerem Kolben) bemerklich ist,

„gering“, wenn die Röhre gut leuchtet bei geradem 2 cm langen Bügel B, jedoch erst bei möglichst kräftigen Zuführungsfunken f',

„stark“, wenn zwar die Röhre Z bei geradem Bügel B noch anspricht, aber wesentlich schlechter, als ohne absorbierende Substanz,

„sehr stark“, wenn die Röhre Z bei geradem Bügel B überhaupt nicht mehr anspricht.

Die diesen Bezeichnungen entsprechenden Werte von ϱ^2 sind etwa die folgenden:

Amplitudenschwächung	ϱ^2
Sehr gering	0·94
Gering	0·9 bis 0·8
Stark	0·8 bis 0·6
Sehr stark	0·6 bis 0·38

$\varrho^2 = 0{\cdot}38$ bezeichnet etwa die Grenze, unterhalb der die Vakuumröhre Z nicht mehr aufleuchtet, selbst nicht gelegentlich.

Übrigens ist zu bemerken, dass die Röhre bei Einfüllung neuen Petroleums in das Erregerbad (vgl. oben S. 271) etwas besser leuchtet, als unter sonst gleichen Umständen bei altem Petroleum, welches durch Kohleabscheidung bei lang dauerndem Funkenspiel schwarz geworden ist; offenbar geschieht dies aus dem Grunde, weil im alten Petroleumbade die zeitliche Dämpfung der Erregerwellen etwas grösser ist, als im frischen Bade. Dieser Einfluss des Petroleumbades ist allerdings nur unbedeutend, immerhin kann er von Einfluss sein, wenn man die Absorption einer Substanz möglichst genau messen will.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 943. 1894.

Was nun diese Aufgabe anbelangt, die Dielektrizitätskonstante und Absorptionsindex einer beliebigen (auch „anomalen") Substanz im Kolben zu messen, so kann man sie sofort lösen, wenn man die Resonanzstellung l aufsucht und auf die Art des Leuchtens der Vakuumröhre dabei achtet. Aus der letzteren entnimmt man auf Grund der Tabelle der S. 294 ϱ^2, d. h. auch ϱ, besser ist es allerdings (schon wegen des vorhin erwähnten Einflusses des Petroleumbades) direkt nach Untersuchung der Substanz das Leuchten der Röhre Z bei zweien jener bei der Tabelle benutzten *NaCl*-Lösungen zu untersuchen, von denen man auf Grund der Tabelle annehmen kann, dass ihr ϱ^2 das der untersuchten Substanz einschliesst. Man kann dann für letztere ihr ϱ aus dem Verhalten der *NaCl*-Lösungen schätzen. Haben wir z. B. eine Substanz, bei der bei geradem B die Röhre Z nur „andeutend" leuchtet, und liegt diese Leuchtintensität etwa in der Mitte zwischen dem Leuchten bei der 0·21% igen und bei der 0·50% igen *NaCl*-Lösung, so ist nach obiger Tabelle für die Substanz $\varrho^2 = 0{\cdot}62$ etwa zu setzen.

Wenn die Substanz bei geradem Bügel B überhaupt nicht mehr das Leuchten von Z veranlasst, so nimmt man den 4 cm langen, gebogenen Bügel B zu Hilfe. Findet man dann eine Resonanzstellung l, so ist von diesem l die oben S. 290 berechnete Korrektion abzuziehen, falls man die Konstanten δ_0 und δ des benutzten Glaskolbens auf die bei geradem B stattfindende Wellenlänge λ bezieht.

Spricht aber die Substanz auch beim 4 cm langen Bügel B nicht an, so muss man einen Glaskolben mit grosser Kapazität (grossem δ) benutzen, d. h. mit zwei eng zusammenstehenden Platinplatten. Wenn diese Kapazität genügend gross ist, so kann man bei jeder Substanz Ansprechen der Vakuumröhre Z erzielen; man wird dann die Resonanzstellung l klein finden, d. h. nahe beim Nullpunkt. — Übrigens genügt zu diesem Zwecke meist die Kapazität des Kolbens der Fig. 6b, abgesehen höchstens von einigen Alkoholen.

Aus l und ϱ findet man nun den Absorptionsindex $\varkappa$, den Brechungsindex n, die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = n^2(1-\varkappa^2)$ (vgl. oben S. 280) durch folgende Formeln:

Man setze

$$\alpha = \frac{1-\varrho^2}{1+\varrho^2-2\varrho\cos 4\pi l/\lambda}, \quad \beta = \frac{2\varrho\sin 4\pi l/\lambda}{1+\varrho^2-2\varrho\cos 4\pi l/\lambda} - \delta_0, \qquad (6)$$

wobei λ die Wellenlänge der Schwingung (bei geradem B), δ_0 die eine Konstante des Glaskolbens (vgl. oben S. 286) ist. (Es ist δ_0 genügend genau einfach $= 0{\cdot}1$ zu setzen.)

Dann ist:

$$\varkappa = \frac{\alpha}{\beta + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}, \quad \varepsilon = n^2(1 - \varkappa^2) = \beta : \delta,$$

$$n^2 = \frac{\beta + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{2\,\delta}; \tag{7}$$

hierin bezeichnet δ die oben S. 286 genannte Konstante des Glaskolbens; man kann dieselbe aus der S. 287 genannten Kurventafel, oder aus der Messung mit zwei nicht absorbierenden Aichflüssigkeiten (vergl. oben S. 288) leicht finden.

Die Genauigkeit der Resultate ist natürlich geringer als bei nicht absorbierenden Substanzen, um so mehr, je grösser $\varkappa$ ist.

IV. Resultate der ersten Methode.

1. Nicht oder wenig absorbierende Flüssigkeiten. Die folgende Tabelle enthält in der mit „n^{2}“ überschriebenen Kolonne die bei der Temperatur ϑ nach der ersten Methode bei $\lambda = 73$ cm beobachtete Dielektrizitätskonstante (Quadrat des elektrischen Brechungsindex). In der mit „ε“ überschriebenen Kolonne stehen die Dieletrizitätskonstanten, wie ich sie bei denselben Präparaten mit Hilfe der von Nernst[1]) angegebenen Methode und Apparate erhalten habe; in der letzten Kolonne stehen die von anderen Beobachtern erhaltenen Werte von ε, und zwar bezieht sich Index:

(1) auf Heerwagen, Wied. Ann. **49**, 272 (1893);
(2) auf A. Franke, Wied. Ann. **50**, 163 (1893);
(3) auf Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894);
(4) auf Ch. B. Thwing, Diese Zeitschr. **14**, 286 (1894).

Meine Angabe der Resultate anderer Beobachter macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da bei einigen Substanzen, wie z. B. Benzol, so viel Resultate in der Litteratur angegeben sind, dass die vollständige Wiedergabe hier zu weit führen würde; die verschiedenen Methoden sind auch nicht gleichwertig an Genauigkeit und Richtigkeit des Resultats. Von den hier citierten vier Beobachtern stehen wohl entschieden die Resultate Thwings an Zuverlässigkeit zurück[2]) gegen die der drei anderen citierten Beobachter. — Bei den Substanzen, für

[1]) W. Nernst, Diese Zeitschr. **14**, 622 (1894).

[2]) Dies folgt auch besonders aus den weiter unten angegebenen Resultaten bei Mischungen, sowie aus dem Umstande, dass Thwing allein ein von allen anderen Beobachtungen wesentlich abweichendes Verhalten des Wassers bei Temperaturänderungen angiebt.

welche in der letzten Kolonne keine Angabe von ε steht, habe ich keine Zahl in der Litteratur gefunden.

Die Präparate wurden von Kahlbaum bezogen, bezw. von der Firma leihweise zur Untersuchung überlassen. Für dieses freundliche Entgegenkommen der Firma möchte ich hier meinen Dank aussprechen. Der Äthyläther war sogenannter wasserfreier. Der geringe, etwa noch vorhandene Wassergehalt hat jedenfalls die Dielektrizitätskonstante nur sehr wenig beeinflusst, wie weiter unten aus der Angabe der Resultate der zweiten Methode hervorgeht, wo der direkt bezogene Äther verglichen ist mit dem durch Natrium getrockneten. Benzol ist als thiophenfrei bezogen, Aceton aus der Bisulfitverbindung, Ameisensäure und Essigsäure auskrystallisiert, Methylalkohol als acetonfrei, die Buttersäure (normal) ist aus Äthylbutyrat.

Einige der Substanzen besitzen (anomale) Absorption. Dieselben sind durch * gekennzeichnet. Die Absorptionsindices $\varkappa$ sind aber bei ihnen so klein, dass $\varkappa^2$ neben 1 zu vernachlässigen ist[1]). Die Dielektrizitätskonstante ε ist also durch n^2 gegeben (vgl. oben S. 280; Formel (1)).

Substanz	n^2	ϑ	ε	ϑ	Andere Beobachter
Wasser	81·7	17			80·9 (1) $\vartheta = 17$
Äthyläther	4·40	18	4·21	20	4·25 (3) 18
Amyläther	3·08	16	2·86	20	
*Methylalkohol	33·2	17			34·0 (4) 15
*Ameisensäure	58·5	16			62·0 (4) 15
*Essigsäure	6·29	19			9·7 (2) 18
*Propionsäure	3·15	17	3·22	20	5·5 (4) 15
*Buttersäure (n)	2·70	17	2·90	21	3·0(2); 3·16(4) 15
*Valeriansäure (iso)	2·46	16	2·64	20	
Acetaldehyd	21·8	10	18?	1	18·6 (4) 15
*Benzaldehyd	17·7	15	14?	20	14·5 (4) 15
Aceton	20·7	17	17?	21	21·8 (4) 15
Diäthylketon	17·0	15	14?	21	
Benzol	2·26	19	2·25	21	2·25 (3) 18
*Phenol	9·68	48	9·68	40	
*Anilin	7·14	14			7·13 (3) 20
Äthyljodid	7·42	18	7·34	20	
Äthylbromid	8·90	18	8·74	20	

Die mit ? bezeichneten Zahlen ε sind (wegen grösserer Leitfähigkeit der Substanzen) mit grösserer Unsicherheit behaftet, als die übrigen Zahlen.

Die Übereinstimmung oder Verschiedenheit der n, ε und der Re-

[1]) Für Essigsäure habe ich früher (Wied. Ann. **60**, 46. 1897) $\varkappa = 0{\cdot}23$ angegeben. Demnach wäre $1 - \varkappa^2 = 0{\cdot}95$. Ich halte aber dieses $\varkappa$ nach Kontrolle mit Hilfe der zweiten Methode (vgl. unten) für zu gross, es wird höchstens $\varkappa = 0{\cdot}1$ sein.

sultate anderer Beobachter soll weiter unten im Abschnitt VII (Dispersion) näher besprochen werden.

2. Stark absorbierende Flüssigkeiten. In der folgenden Tabelle sind ausser n^2 auch die nach der ersten Methode bestimmten (und strenger berechneten) Absorptionsindices $\varkappa$ angegeben. Die Dielektrizitätskonstante ε ist gleich $n^2(1-\varkappa^2)$. In der Kolonne „Andre Beobachter" beziehen sich die Indices auf die oben S. 297 genannten Autoren. Der Äthylalkohol war 99·6% ig.

Substanz	n^2	$\varkappa$	ϑ	$\varepsilon = n^2(1-\varkappa^2)$	Andere Beobachter ε	ϑ
Äthylalkohol	23·0	0·21	17°	22·0	25·8 (3)	18°
Amylalkohol	5·51	0·51	18	4·08	16·0 (3)	18
Glycerin	25·4	0·50	15	19·1	56·2 (4)	15

Die Zahlen der letzten Kolonne sind hier erheblich grösser, als die von mir gewonnenen ε; den Grund hierfür vgl. in Abschnitt VII.

3. Wässerige Mischungen und Lösungen.

a. Methylalkohol und Wasser. p bedeutet den Prozentgehalt an Alkohol (p g Alkohol auf 100 g Mischung). Derselbe wurde aus der Dichte σ auf Grund der Bestimmungen von W. Dittmar und Ch. A. Fawsitt[1]) entnommen. Die Dichte ist mit einer guten Mohrschen Wage bestimmt worden. Den optischen Brechungsexponenten (n opt.) habe ich für Natriumlicht mit Hilfe eines Spektrometers bestimmt. Ich füge ihn hier bei, um etwa parallel gehende Veränderungen von σ, n und ε zu finden[2]). Die Dielektrizitätskonstante ε ist das Quadrat des beobachteten elektrischen Brechungsexponenten, reduziert auf 17° vermittelst besonders bestimmter Temperaturkoëffizienten (vgl. weiter unten). Die Beobachtungstemperatur war übrigens höchstens um $^1/_2$° von 17° verschieden. „ε berechnet" ist nach dem Prozentgehalt p nach der Mischungsregel aus den ε der Komponenten (81·7 und 33·2) berechnet. Diese Berechnung hat keine rationelle Unterlage (eher würde die Berechnung nach Volumenprozenten eine solche haben), ich füge sie nur bei, weil sich dabei verhältnismässig nur kleine Differenzen zwischen „ε beobachtet" und „ε berechnet" ergaben, die die Regelmässigkeit der Beobachtungen darthun, und damit für die Zuverlässigkeit der ganzen

[1]) Trans. of the Roy. Soc. of Edinburgh **33**, 509. — Fres. Zeitschr. **29**, 82. (1890). — Vergl. auch Landolt und Börnstein, Tabellen. 2. Aufl., S. 229.

[2]) n ist auch von Deville, Ann. de chim. et de phys. (3) **5**, 129 (1842) bei $\vartheta = 9°$ bestimmt worden. Seine Zahlen ordnen sich in die hier gegebenen gut ein.

Methode sprechen. — Die Absorption nahm kontinuierlich zu von 0 bei $p = 0$ bis zu dem (noch sehr geringen) Werte des Methylalkohols bei $p = 100$.

Methylalkohol und Wasser.

p	Dichte $\vartheta = 15{\cdot}5$	ε beobachtet $\vartheta = 17$	ε berechnet	n opt. $\vartheta = 17$
0	0·9991	81·7	(81·7)	1·3335
5·7%	0·9893	79·1	78·9	1·3346
11·0	0·9815	76·4	76·4	1·3358
15·0	0·9753	74·5	74·4	1·3371
19·5	0·9689	72·3	72·2	1·3386
26·0	0·9595	69·4	69·1	1·3401
31·4	0·9514	66·6	66·5	1·3415
35·0	0·9457	65·0	64·7	1·3422
39·7	0·9376	62·5	62·4	1·3430
45·2	0·9275	60·3	59·8	1·3434
46·8	0·9246	59·1	59·0	1·3435
51·1	0·9163	57·7	56·9	1·3436
56·0	0·9065	55·1	54·5	1·3434
60·5	0·8970	52·0	52·3	1·3429
65·2	0·8863	50·1	50·1	1·3424
69·8	0·8751	47·6	47·8	1·3417
74·6	0·8637	46·0	45·5	1·3404
78·4	0·8545	44·0	43·7	1·3394
80·1	0·8501	42·8	42·9	1·3389
84·8	0·8378	40·6	40·6	1·3372
89·9	0·8243	38·2	38·1	1·3350
94·6	0·8111	36·1	35·8	1·3327
100	0·7959	33·2	(33·2)	1·3304

Die nahe Übereinstimmung zwischen „ε beobachtet“ und „ε berechnet“ ist um so auffallender, als eine Berechnung nach Gewichtsprozenten keine rationelle Grundlage haben kann.

Nach Volumenprozenten berechnet, d. h. nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 v_2}{v_1 + v_2},$$

wobei ε_1, v_1 Dielektrizitätskonstante und Volumen von Alkohol, ε_2 und v_2 die bezüglichen Grössen von Wasser sind, ergiebt sich eine viel grössere Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung, es wird nämlich der berechnete Wert wesentlich kleiner, als der beobachtete[1]).

[1]) Linebarger (Diese Ztschr. **20**, 131. 1896) fand, dass bei Äthergemischen die Dielektrizitätskonstante des Gemisches grösser ist, als sie sich nach Molekularprozenten berechnet, bei anderen Gemischen ist das beobachtete ε kleiner, als das in jener Weise berechnete.

Es möge zur Illustration hier ein Fall herausgegriffen werden, nämlich $p = 51{\cdot}1\,\%$ Alkohol. Bezeichnet man die spezifischen Gewichte der Komponenten und des Gemisches mit σ_1, σ_2 und σ, ebenso die Gewichte mit G_1, G_2 und G, so ist $G_1 = v_1\sigma_1$, $G_2 = v_2\sigma_2$, $G = v\sigma$, $p = G_1/G_1 + G_2$. Daher nach der Volummischungsregel:

$$\varepsilon = \frac{p\,\frac{\varepsilon_1}{\sigma_1} + (1-p)\,\frac{\varepsilon_2}{\sigma_2}}{\frac{p}{\sigma_1} + \frac{1-p}{\sigma_2}}.$$

Nun ist für $\vartheta = 17^0$: $\sigma_1 = 0{\cdot}7945$; $\sigma_2 = 0{\cdot}9988$. Für $p = 51{\cdot}1\,\%$ folgt daher nach letzter Formel:

$$\varepsilon \text{ berechnet } = 54{\cdot}0,$$

während es zu 57·7 beobachtet ist.

Diese Differenz ist hier ja leicht erklärlich, da wegen starker Kontraktion des Gemisches die Volumina v_1 und v_2 andere sind, als sie aus G_1 und σ_1, G_2 und σ_2 folgen. Ohne Kontraktion müsste nämlich $\sigma = 0{\cdot}884$ bei $\vartheta = 16^0$ sein, während es zu $\sigma = 0{\cdot}916$ beobachtet ist. Wenn man nun ε nach der Volummischungsregel berechnet und als Volumina die wirklich in der Mischung von den Komponenten eingenommenen Volumina in Ansatz bringt, so ist die Berechnung noch insofern unbestimmt, als man nicht weiss, in welcher Weise sich die Kontraktionen auf die beiden Komponenten verteilen. Man erhält jedenfalls den grössten Wert für ε, wenn man die Kontraktion lediglich auf die Komponente der kleineren Dielektrizitätskonstante, d. h. des Alkohols, schiebt. In diesem Falle wäre nun, falls man v_1' das Volumen des Alkohols in der Mischung nennt:

$$v = v_1' + v_2 = \frac{G_1 + G_2}{\sigma}, \text{ d. h. } v_1' = \frac{G_1 + G_2}{\sigma} - \frac{G_2}{\sigma_2},$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + (1-p)\,(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,\frac{\sigma}{\sigma_2}.$$

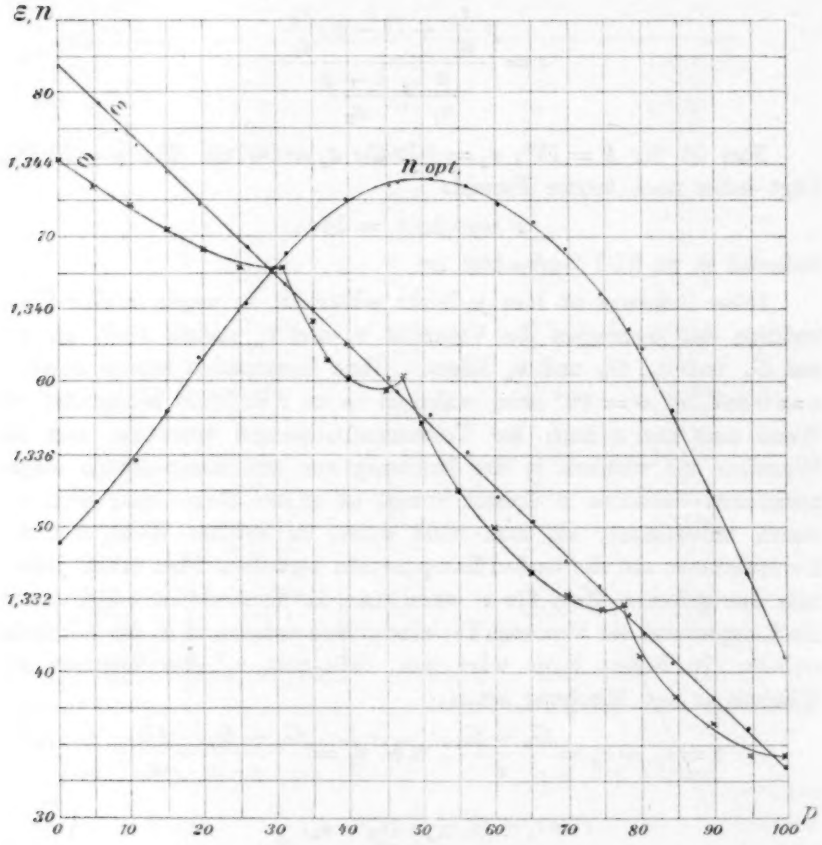
Für $p = 51{\cdot}1\,\% = 0{\cdot}511$ und $\sigma = 0{\cdot}9154$ (bei $\vartheta = 17^0$) folgt

$$\varepsilon \text{ berechnet } = 55{\cdot}0.$$

Hierdurch berechnet sich also ε in der That grösser, als ohne Berücksichtigung der Kontraktion; es ist aber immer noch zu klein im Vergleich zur Beobachtung. Diese Differenz kann man nur heben, wenn man annimmt, dass bei einer oder beiden Komponenten des Gemisches die Dielektrizitätskonstante grösser ist, als in ungemischtem Zustande. Diese Annahme ist ja schon an sich

bei beträchtlichen Kontraktionen plausibel. Wenn man z. B. nur die Dielektrizitätskonstante des Alkohols als beeinflusst annimmt, so müsste dieselbe mindestens den Betrag 37·7 bei der 51% igen Mischung besitzen, während sie in ungemischtem Zustande 33·2 ist.

Methylalkohol und Wasser.



• *Meine Beobachtungen.*
× *Thwing's Beobachtungen.*

Fig. 11.

Der gute Anschluss der beobachteten ε und der nach Gewichtsprozenten berechneten ε spricht für den regelmässigen Verlauf der ε-Kurve, im Gegensatz zu den Resultaten von Thwing (l. c. S. 295), der bei Mischungsverhältnissen, die bestimmten Molekülzahlen entsprechen, besondere Knicke der ε-Kurve gefunden hat. Meine Resultate geben im Gegensatz zu denen Thwings keine Andeutung von

Knicken der ε-Kurve. Dies geht am deutlichsten aus der Fig. 11 hervor, in der als Abscissen die Prozentgehalte p, als Ordinaten die ε und n gezeichnet sind.

b. Propionsäure und Wasser. Der Prozentgehalt p an Säure ist durch Wägung bestimmt worden. „ε berechnet" ist nach Gewichtsprozenten p aus den Komponenten berechnet. Die Bestimmungen sind nur zwischen $p = 100\%$ und $p = 50\%$ vorgenommen, weil meine Absicht hauptsächlich war, Aichflüssigkeiten zwischen $\varepsilon = 3$ und $\varepsilon = 40$ mir zu verschaffen. Indes empfehlen sich diese Mischungen als Aichflüssigkeiten nicht, weil sie zum Teil merkliche anomale Absorption besitzen (es ist allerdings $\varkappa^2$ noch neben 1 zu vernachlässigen). Die Absorption steigt merklich mit steigendem Wassergehalt, sie erreicht bei $p = 50\%$ etwa ein Maximum.

Propionsäure und Wasser.

p	Dichte[1]) $\vartheta = 17°$	ε beobachtet $\vartheta = 17°$	ε berechnet	n opt. $\vartheta = 19°$
100	0·9969	3·15	(3·15)	1·3872
99·0%	0·9994	3·80	3·93	1·3879
97·5	1·0026	5·01	5·12	1·3885
96·1	1·0050	6·13	6·17	1·3891
92·9	1·0103	8·55	8·74	1·3897
89·9	1·0140	10·92	11·06	1·3899
86·0	1·0185	14·22	14·15	1·3891
80·0	1·0231	18·9	18·8	1·3878
74·4	1·0258	24·0	23·3	1·3858
68·5	1·0277	29·6	27·9	1·3830
62·5	1·0281	35·2	32·5	1·3798
56·3	1·0285	41·5	37·5	1·3764
50·3	1·0283	46·3	42·2	1·3730

Die Berechnung nach der Gewichtsprozentmischungsregel schliesst sich hier den Beobachtungen weniger gut, als vorhin, an. Im allgemeinen, wenigstens bei nicht zu wenig Wasser, ist das beobachtete ε grösser. Wenn man nach der Volumprozentmischungsregel berechnet, so fällt die Differenz in demselben Sinne noch grösser aus. Berücksichtigt man die Kontraktion des Gemisches, so würde bei $p = 50{\cdot}3\%$ folgen, falls man die Kontraktion nur der Säure zuschiebt (vergl. oben S. 301): ε berechnet $= 43{\cdot}3$,

[1]) Bei $\vartheta = 0°$ ist die Dichte von Charpy (Ann. de Chim. et de Phys. (6) **29**, 5. 1893) untersucht worden. — Dichte bei 20° und $n$opt. bei 20° ist auch von Landolt, Pogg. Ann. **117**, 353 (1862) bestimmt worden. Seine Zahlen ordnen sich gut ein in die hier gegebenen.

während $\varepsilon = 46{\cdot}3$ beobachtet ist. Man muss also auch hier schliessen, wenn man überhaupt ε aus der Volummischungsregel berechnen zu können glaubt, dass die Dielektrizitätskonstanten einer oder beider Komponenten im Gemisch vergrössert sind gegenüber dem normalen Wert. Wenn man z. B. nur bei der Propionsäure Änderungen annimmt, so würde für sie in der 50% Mischung $\varepsilon = 9{\cdot}1$ folgen anstatt des normalen Wertes $\varepsilon = 3{\cdot}15$.

In Fig. 12 ist der Inhalt der Tabelle graphisch verdeutlicht. Der Prozentgehalt p ist wiederum die Abscisse.

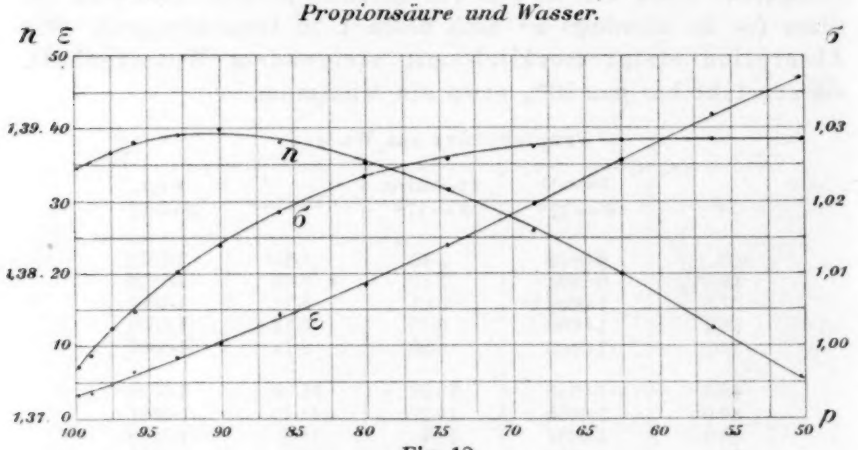


Fig. 12.

Die ε-Kurve verläuft vollkommen regelmässig, und es erscheint hiernach mir das Resultat von Thwing, der bei Mischungen von Essigsäure mit Wasser Knicke in der ε-Kurve fand, höchst zweifelhaft.

c. Wässerige Lösungen von Kupfersulfat, Kochsalz, Rohrzucker.

Ich will hier nur kurz auf die schon früher an anderer Stelle (Ber. d. kgl. sächs. Gesch. d. Wiss., math. phys. Kl., 1896, 315. — Wied. Ann. **59**, 17. 1896) veröffentlichten Resultate hinweisen, dass die Dielektrizitätskonstante wässeriger Lösungen von Kupfersulfat und Kochsalz dieselbe wie die des Wassers ist. Inwieweit und wie genau sich dieses nachweisen liess, habe ich an den genannten Stellen angegeben. — Die Absorption ist normal, d. h. ihrer Leitfähigkeit entsprechend (vgl. oben S. 293).

Es wurden auch zwei Rohrzuckerlösungen untersucht, eine von der

Dichte 1·174 (40% Zucker), eine von der Dichte 1·319 (65% Zucker). Erstere hat bei 17° die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 67{\cdot}5$; letztere $\varepsilon = 45{\cdot}3$. Diese Konstanten sind also hier wesentlich kleiner, als beim Wasser; es liegt dies hier natürlich an der hohen Konzentration der Lösungen. — Wenn man nach der Volumenmischungsregel, welche hier eher einwandsfrei anzuwenden ist, da keine Kontraktionen stattfinden, aus dem ε des Wassers ($\varepsilon = 81{\cdot}7$) das ε_z des gelösten Zuckers berechnet, so ergiebt sich für die dünnere Lösung $\varepsilon_z = 35{\cdot}2$; für die stärkere $\varepsilon_z = 14{\cdot}3$; während Thwing (l. c.) bei wesentlich langsameren Schwingungen $\varepsilon_z = 52{\cdot}0$ erhielt. Diese scheinbaren Unregelmässigkeiten können erklärt werden auf Grund des anomalen Verhaltens der Rohrzuckerlösungen überhaupt; sie zeigten nämlich deutlich anomale Absorption, und, wie in Abschnitt VII noch näher ausgeführt werden wird, nimmt dann stets die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Schwingungszahl ab. Auch die Verschiedenheit des ε_z bei der dünneren und konzentrierteren Lösung kann man in dieser Weise plausibel machen, da die Anomalie bei letzterer stärker hervortreten muss, als bei ersterer.

d. Wasser und Gelatine. In 760 cm³ Wasser wurden 30·5 g Tafelgelatine gelöst. Bei $\vartheta = 23°$ erstarrte die Flüssigkeit nach etwa zwei Stunden. Es folgte $\varepsilon = 72{\cdot}5$ bei $\vartheta = 24°$, während für Wasser $\varepsilon = 79{\cdot}2$ ist bei $\vartheta = 24°$. Absorption war sehr wenig vorhanden, aber normal, d. h. der Leitfähigkeit entsprechend. — Eine konzentriertere Mischung wurde aus 760 cm³ Wasser und 64·5 g Gelatine gebildet. Sie erstarrte bei etwa 28° im Laufe von zwei Stunden. Es ergab sich $\varepsilon = 70{\cdot}4$ bei $\vartheta = 35°$, $\varepsilon = 73{\cdot}6$ bei $\vartheta = 31°$, also auch etwas kleinere Werte, als sie reines Wasser besitzt ($\varepsilon = 74{\cdot}9$ bezw. 76·1). Die Absorption war etwas stärker, als bei der dünneren Mischung, aber wiederum normal, d. h. der Leitfähigkeit entsprechend. Letztere betrug $K = 19{\cdot}10^{-8}$ bei $\vartheta = 32°$, bezogen auf Quecksilber.

4. Temperaturkoëffizienten.

Wasser, zwischen 0° bis 76° untersucht, ergab zwischen 0° und 26° fast genau dasselbe Resultat, das Heerwagen[1]) nach der elektrometrischen Methode erhalten hat. In der Nähe von $\vartheta = 17°$ ist $\Delta\varepsilon = -0{\cdot}45\%$ pro Grad. Bei höheren Temperaturen als 26° ist die absolute Änderung von ε pro Grad etwas kleiner, als bei tieferen Temperaturen. Betreffs der Details verweise ich auf meine Arbeit in Wied. Ann. **59**, 49. 1896. — Kürzlich hat Fl. Ratz[2]) durch Kapazitäts-

[1]) Wied. Ann. **49**, 272 (1893). [2]) Diese Zeitschr. **19**, 94 (1896).

messungen zwischen 10° und 20° $\Delta\varepsilon = -0{\cdot}62\%$ gefunden. Dieser Wert stimmt mit dem von Franke[1]) auf elektrometrischem Wege gefundenen gut überein. — Was die Ursache der Differenzen ist, kann ich vorläufig nicht mit Sicherheit sagen. Ich möchte allerdings mein Resultat hier gerade beim Wasser für ziemlich zuverlässig halten, da die Bestimmungen besonders sorgfältig gemacht sind und die für die einzelnen Temperaturen erhaltenen Zahlen einen sehr regelmässigen Verlauf zeigen. Andererseits ist bei den von Ratz angewandten langsamen Schwingungen die Leitfähigkeit des Wassers von bedeutendem Einfluss, der, trotzdem er möglichst kompensiert wird, auf die Genauigkeit der Kapazitätsmessungen nicht günstig wirkt.

Die bestehende Differenz bei $\Delta\varepsilon$ ($0{\cdot}45\%$ und $0{\cdot}62\%$) ist übrigens für Benutzung des Wassers als Aichflüssigkeit in der Nähe von $\vartheta = 17°$ kaum von Belang.

Die Beobachtungen Thwings (l. c.) sind von allen übrigen wesentlich abweichend: sie ergaben für ε ein Maximum bei $\vartheta = 4°$. — Auch meine Beobachtungen sprechen dagegen.

Methylalkohol. Für $\vartheta = 15°$ war $\varepsilon = 33{\cdot}6$; für $\vartheta = 25°$: $\varepsilon = 31{\cdot}7$. Hieraus ergiebt sich $\Delta\varepsilon = -0{\cdot}57\%$ bei $\vartheta = 17°$.

Propionsäure und Wasser. Bei einer Mischung von 93% Propionsäure konnte zwischen $\vartheta = 11°$ und $\vartheta = 21°$ keine deutliche Änderung von ε festgestellt werden. Es ist demnach etwa $\Delta\varepsilon \leq 0{\cdot}15\%$. Bei einer 61%igen Mischung ergab sich durch Messungen bei $\vartheta = 7°$ und $\vartheta = 34°$ $\Delta\varepsilon = -0{\cdot}34\%$ bei 17°.

V. Resultate der zweiten Methode.

1. Einheitliche Substanzen. Die meisten Substanzen sind von Kahlbaum bezogen. Sie wurden ohne weitere Reinigung untersucht. Die dadurch eventuell herbeigeführten Fehler in ε fallen innerhalb der Genauigkeit der Methode (im allgemeinen bei nicht starker Absorption etwa 1% bis 2%, bei grösserem $\varkappa$ grössere Ungenauigkeit für ε), wie sowohl bei einigen Stichproben der Vergleich mit besonders gereinigten (frisch überdestillierten) Substanzen ergab, als auch die Überlegung, dass der Einfluss der Verunreinigungen auf ε wenigstens annähernd aus der Mischungsregel zu taxieren ist.

Viele Körper, und zwar gerade die chemisch interessantesten, verdanke ich dem bereitwilligsten Entgegenkommen der Herren W. Wisli-

[1]) Wied. Ann. **50**, 169 (1893).

cenus in Würzburg, J. Wislicenus in Leipzig, M. Guthzeit in Leipzig, L. Claisen in Aachen, O. Wallach in Göttingen. Ich möchte diesen Herren hier meinen aufrichtigen Dank für die Unterstützung meiner Arbeit aussprechen, die um so wesentlicher war, als ich an diesen Substanzen die Allgemeingültigkeit eines Gesetzes über den Zusammenhang zwischen anomaler elektrischer Absorption und chemischer Konstitution, von dem im Abschnitt VI weiter die Rede sein wird, prüfen konnte.

In einigen Fällen, besonders bei festen Substanzen (aus dem oben S. 292 angeführten Grunde), ist die Dielektrizitätskonstante ε nur roh bestimmt worden. Diese Zahlen sind durch ein beigesetztes ? gekennzeichnet

Die Absorptionsindices $\varkappa$ sind in den meisten Fällen ebenfalls nicht mit der möglichsten Genauigkeit bestimmt, indem die Substanzen nicht direkt mit den wässrigen *NaCl*-Lösungen verglichen wurden, sondern nur auf die Art des Leuchtens der Vakuumröhre geachtet wurde (vergl. oben S. 295). In einigen Fällen (bei den Alkoholen) ist aber $\varkappa$ aus direkter Vergleichung mit den *NaCl*-Lösungen berechnet. Diese zuverlässigeren Werte von $\varkappa$ sind durch ein beigesetztes ! gekennzeichnet. — Bei manchen Substanzen ist die Absorption so klein, dass man sie überhaupt nur bei grösster Empfindlichkeit des Apparates (bei kleiner Zuführungsfunkenstrecke f) wahrnehmen kann. In diesen Fällen ist $\varkappa < 0{\cdot}02$. Sie sind durch ein * in der mit $\varkappa$ überschriebenen Kolonne gekennzeichnet. Wenn die Kolonne nicht ausgefüllt ist, so ist keine Absorption zu bemerken.

Hinsichtlich der Berechnung von ε und $\varkappa$ bei absorbierenden Substanzen aus den Beobachtungen verweise ich auf die früher (S. 296) angegebenen Formeln.

Die Wellenlänge λ betrug stets nahezu 73 cm.

In der Kolonne „Andre Beob." (Andre Beobachter) bezieht sich der Index auf:

(1) A. Franke, Wied. Ann. **50,** 163 (1893).
(2) W. Nernst, Diese Zeitschr. **14,** 622 (1894).
(3) Fl. Ratz, Diese Zeitschr. **19,** 94 (1896).
(4) C. E. Linebarger, Diese Zeitschr. **20,** 131 (1896).
(5) F. Tomascewski, Wied. Ann. **33,** 33 (1888).
(6) S. Tereschin. Wied. Ann. **36,** 792 (1889).
(7) H. Landolt und H. Jahn, Diese Zeitschr. **10,** 289 (1892).

Die Beobachtungen von Thwing (diese Zeitschrift **14**, 286. 1894) finden sich in besonderer Kolonne.

Bei den in Klammern ( ) eingeschlossenen ε ist der Wert aus der ersten Methode als Aichflüssigkeit entnommen.

Die Substanzen sind flüssig, wenn weiter nichts bemerkt ist. Ein beigefügtes *f* bedeutet: feste Substanz.

Bei Körpern, deren Konstitutionsformel noch umstritten ist, habe ich diejenige hingeschrieben, die infolge des chemischen oder physikalischen Verhaltens (Refraktion oder magnetische Rotation) für die wahrscheinlichste jetzt gehalten wird. Dabei ist in Fällen, bei denen wahrscheinlich eine Mischung zweier verschieden konstituierter Bestandteile vorliegt, zum Zweck der Kürze nur der eine Bestandteil angegeben, wofern er der weit überwiegende ist.

Substanz	Formel	ε	ϑ	$\varkappa$	ε Thwing $\vartheta=15°$	Andere Beob. ε	Andere Beob. ϑ
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	4·36	18°		4·27	4·25 (2)	18
Amyläther	$(C_5H_{11})_2O$	2·93	21				
Methylformiat	$H.COOCH_3$	8·87	19			10·0 (6)	13·5
Äthylformiat	$H.COOC_2H_5$	8·27	19			9·1 (6)	14
Propylformiat	$H\,COOC_3H_7$	7·72	19			9·0 (7)	0
Isobutylformiat	$H\,COOC_4H_9$	6·41	19			8·4 (6)	13·5
Amylformiat	$H.COOC_5H_{11}$	5·61	19			7·7 (6)	15
Methylacetat	$CH_3.COOCH_3$	7·03	20			7·7 (6)	14
Äthylacetat	$CH_3.COOC_2H_5$	5·85	20			6·5 (6)	14
						6·16 (4)	20
Propylacetat	$CH_3.COOC_3H_7$	5·65	19			6·3 (6)	13
Isobutylacetat	$CH_3.COOC_4H_9$	5·27	19·5			5·8 (6)	14·5
Butylacetat (*n*)	$CH_3.COOC_4H_9$	5·00	19				
Amylacetat	$CH_3.COOC_5H_{11}$	4·79	19			5·2 (6)	14·5
Phenylacetat	$CH_3.COOC_6H_5$	5·29	19				
Äthylpropionat	$C_2H_5.COOC_2H_5$	5·68	18·5			6·0 (6)	14
Äthylbutyrat	$C_3H_7.COOC_2H_5$	5·12	18			5·3 (6)	14
Äthylvalerat	$C_4H_9.COOC_2H_5$	4·70	18			4·9 (6)	14
Methylbenzoat	$C_6H_5.COOCH_3$	6·62	18			7·2 (6)	13
Äthylbenzoat	$C_6H_5.COOC_2H_5$	6·04	19			6·5 (6)	13·5
						4·85 (4)	20
Isobutylbenzoat	$C_6H_5.COOC_4H_9$	5·43	18			6·0 (6)	14
Amylbenzoat	$C_6H_5.COOC_5H_{11}$	4·99	19	0·02		5·2 (6)	14
Aceton	$CH_3\,CO\,CH_3$	(20·7)	17		21·8		
Methyläthylketon	$CH_3.CO.C_2H_5$	17·8	17		18·4		
Diäthylketon	$C_2H_5.CO\,C_2H_5$	17·0	17				
Methylpropylketon	$CH_3.CO.C_3H_7$	15·1	17		16·7		
Methylbutylketon (tertiär)	$CH_3.CO.C_4H_9$	12·2	17				
Dipropylketon	$C_3H_7.CO.C_3H_7$	12·6	17		12·4		
Methylhexylketon	$CH_3.CO.C_6H_{13}$	10·5	17		10·4		
Äthylphenylketon	$C_2H_5.CO.C_6H_5$	15·5	17	0·04			
Acetophenon	$CH_3.CO.C_6H_5$	15·6	21		16·2		
Acetaldehyd	$CH_3.CHO$	21·1	21		18·6		
Propylaldehyd	$C_2H_5.CHO$	18·5	17		14·4		
Valeraldehyd	$C_4H_9.CHO$	10·1	17		11·8		
Benzaldehyd	$C_6H_5.CHO$	16·9	22	*	14·5		
Salicylaldehyd	$C_6H_4\langle^{OH}_{CHO}$	17·9	17	0·06	19·2		

Substanz	Formel	ε	ϑ	$\varkappa$	ε Thwing $\vartheta = 15°$	Andere Beob. ε	ϑ
Wasser	$H.OH$	(81·7)	17°		75·5	80·9	17
Methylalkohol	CH_3OH	32·5	16	0·08!	34·0	32·6 (6)	14
Äthylalkohol	$C_2H_5.OH$	21·7	15	0·21!	25·0	25·8 (2)	18
Propylalkohol	$C_3H_7.OH$	12·3	15	0·41!	20·5	22·8 (6)	14
Isopropylalkohol	$C_3H_7.OH$	15·4	20	0·24!	19·8		
Butylalkohol, normal	$C_4H_9.OH$	7·6	19	0·45!			
„ sekundär	„	11·4	19	0·33!			
„ tertiär	„	6·5	19	0·40!			
Isobutylalkohol	„	6·1	18	0·47!		18·6 (7)	15
Amylalkohol	$C_5H_{11}.OH$	5·4	22	0·43!	14·6	16·0 (2)	18
						15·9 (6)	13·5
Heptylalkohol	$C_7H_{15}.OH$	4·1	21	0·31!			
Allylalkohol	$CH_2:CH.CH_2.OH$	20·6	21	0·07!	21·6		
Benzylalkohol	$C_6H_5.CH_2.OH$	10·6	21	0·19!			
Glycerin	$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$	16·5	20	0·42!	56·2		
Ameisensäure	$H.CO.OH$	57·0	21	0·08!	62·0		
„ *f*	„	19·0	2	0·17?			
Essigsäure	$CH_3CO.OH$	6·46	20	0·07!	10·3	9·7 (1)	18
„ *f*	„	4·1	2	0·19	2·8		
Propionsäure	$C_2H_5.CO.OH$	(3·15)	17	0·03	5·50		
Buttersäure, normal	$C_3H_7.CO.OH$	2·85	20	*	3·16	3·0 (1)	18
Isobuttersäure	$C_3H_7.CO.OH$	2·60	20	*			
Valeriansäure, normal	$C_4H_9.CO.OH$	2·67	20	*	3·06		
Isovaleriansäure	$C_4H_9.CO.OH$	2·74	20	*			
Milchsäure, (Gärungs-)	$CH_3.CH(OH).COOH$	19·2	19	0·25	20·9		
Benzol[1]), auch *f*	C_6H_6	(2·26)	18			2·25 (2)	18
Toluol	$C_6H_5.CH_3$	2·31	19		2·37	2·36 (2)	17
						2·30 (5)	22
Xylol, ortho-	$C_6H_4(CH_3)_2$	2·57	17			2·57 (2)	17
„ meta-	„	2·37	17			2·37 (2)	17
„ para-	„	2·20	17			2·25 (2)	17
Kumol (Isopropylbenzol)	$C_6H_5.CH(CH_3)_2$	2·42	18			2·37 (2)	17
						2·44 (5)	20
Anilin	$C_6H_5.NH_2$	7·15	21	*		7·22 (3)	15
„ (aus Sulfat)	„	7·15	18	*		7·5 (6)	14
Benzonitril	$C_6H_5.CN$	26·0	21	*			
Benzylcyanid	$C_6H_5.CH_2.CN$	15·0	19	*			
Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	34·0	17	0·05	32·2		
Äthylnitrat	$C_2H_5.O.NO_2$	19·6	17		17·7		
Äthyljodid	C_2H_5J	7·38	18				
Äthylbromid	C_2H_5Br	(8·90)	18				
Acetylchlorid	$CH_3.COCl$	15·4	18		25·3		
Kohlenstofftetrachlorid	$C(Cl)_4$	2·18	17			2·2 (6)	14
Schwefelkohlenstoff	CS_2	2·64	17		2·50	2·63 (1)	?
Chloroform	$CHCl_3$	4·95	17		3·95	5·02 (3)	17
Bromoform	$CHBr_3$	4·43	17		7·42		
Chloral	$CCl_3.CHO$	6·67	20		5·47		

[1]) Ein Präparat aus Anilin und ein anderes (Marke: thiophenfrei) gaben völlig gleiche Resultate. Ebenso war für starres Benzol ($\vartheta = 2°$) ε nicht merklich verschieden.

Substanz	Formel	ε	ϑ	$\varkappa$	ε Thwing $\vartheta = 15°$
Chloralhydrat	$CCl_3CH(OH)_2$	13 ?	65	0·03	
" *f*	"	3·3?	19	*	
Phenol	$C_6H_5.OH$	9 ?	50	*	
" *f*	"	4·3?	10	*	
Kreosol	$(CH_3)(C_6H_3)(OCH_3)(OH)$	6 ?	17	0·28	11·7
Monobromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$	4·72	19	0·05	
Phenylessigester	$C_6H_5.CH_2.COOC_2H_5$	5·29	21		
Phenylessigsäure	$C_6H_5.CH_2.COOH$	4·0?	85	*	
"	"	3·2?	20	*	
Phenylacetaldehyd	$C_6H_5.CH_2.CHO$	4·78	20	*	
Cyanessigester	$CN.CH_2COOC_2H_5$	26·7	18	0·06	
Benzaldoxim	$C_6H_5CH:N(OH)$	3·34	20	0·06	
Lävulinsäureester	$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$	11·9	21		
Phtalid	$C_6H_4\langle{CO \atop CH_2}\rangle O$	36 ?	75		
" *f*	"	4 ?	20		
Furfurol	$CH:CH$ $CH:C(CHO)\rangle O$	39·4	23	*	
Diphenylmethan	$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$	2·6	27		
" *f*	"	2·7	17		
Kohlensäureester	$CO(OC_2H_5)_2$	3·15	21		
Acetal	$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$	3·59	21		
Oxalsäuredimethylester	$(COOCH_3)_2$	9·2?	65		
" *f*	"	3·1?	20		
Oxalsäurediäthylester	$(COOC_2H_5)_2$	8·08	21		
Acetessigester	$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$	15·7	22		
Malonsäureester	$COOC_2H_5.CH_2.COOC_2H_5$	7·70	21		
Oxalessigester	$COOC_2H_5.C(OH):CH.COOC_2H_5$	6·0	19	0·25	
Oxalpropionsäureester	$COOC_2H_5.C(OH):C(CH_3).COOC_2H_5$	8·9	19	0·19	
Benzoylessigester	$C_6H_5.C(OH):CH.COOC_2H_5$	14·3	20	0·24	
"	$C_6H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5$	11 ?	65	*	
Inaktiver Äpfelsäureester	$COOC_2H_5.CH_2.CH(OH).COOC_2H_5$	10·0	18	0·25	
Oxymethylenphenylessigester	$CH(OH):C(C_6H_5).COOC_2H_5$	4·9	20	0·27	
Formylphenylessigester	$CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$	3·0	20	*	
Oxymethylenacetessigester	$CH_3.CO.C(\ddot{C}H.OH).COOC_2H_5$	7·6	21	0·08	
Oxymethylenmalonester	$COOC_2H_5.C(\ddot{C}H.OH).COOC_2H_5$	6·50	22	0·09	
Oxymethylenbenzylcyanid	$CN.C(C_6H_5):CH(OH)$	5·??	180	0·30?	
" *f*	"	6·??	20		
Oxymethylenkampfer	$C_8H_{14}\langle{\ddot{C}:CH.OH \atop CO}$	12·4?	97	0·05	
" *f*	"	5·1?	30	0·05	
Pulegon	$CH_3.CH\langle{\ddot{C}H_2.CO \atop CH_2.CH_2}\rangle C:(CH_3)_2$	9·50	19	*	
Karvenon	Isom. Kampfer (event. mit OH)	18·0	20	0·12	
Bihydrokarvon	$CH_3.CH\langle{CO\ .CH_2 \atop CH_2.CH_3}\rangle CH.C\langle{CH_3 \atop CH_2}$	8·53	19	*	
Terpineol	$CH_3.C\langle{CH_2.CH_2 \atop CH\ .CH_2}\rangle CH.C\langle{OH \atop CH_3 \atop CH_3}$	2·75	20	*	
Safrol	$CH_2\langle{O[3] \atop O[4]}C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$	3·06	21		
Isosafrol	$CH_2\langle{O[3] \atop O[4]}C_6H_3.CH:CH.CH_3$	3·33	21		

Substanz	Formel	ε	ϑ	$\varkappa$
Dibenzoylmethan	$C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$	10·6 ?	90	0·08
„ *f*	„	3·6 ?	20	*
„ (nicht acid)	$C_6H_5.CO.\ddot{C}H_2.CO.C_6H_5$	7·6 ?	90	0·14
„ „ *f*	„	3·6	20	
Acetylaceton	$CH_3.C(OH):\ddot{C}:C(OH).CH_3$	26·0	22	
Benzoylaceton	$CH_3.C(OH):CH.CO.C_6H_5$	15·4 ?	80	*
„ *f*	„	2·8 ?	20	
Benzoylacetessigester	$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\CH_3.C(OH)\end{matrix}\!\!>\!C.COOC_2H_5$	8·4	21	0·26
Acetonoxaläthylester	$CH_3.C(OH):C:C(OH).COOC_2H_5$	16·4	19	0·09
Acetonoxalmethylester	$CH_3.C(OH):C:C(OH).COOCH_3$	15·4 ?	67	0·06
„ *f*	„	2·3 ?	6	
Acetophenonoxaläthylester	$C_6H_5.C(OH):\ddot{C}:C(OH).COOC_2H_5$	7·9 ?	46	0·24
„ *f*	„	3·3 ?	18	*
Acetophenonoxalmethylester	$C_6H_5.C(OH):\ddot{C}:C(OH).COOCH_3$	12·8 ?	70	0·14
„ *f*	„	2·8 ?	18	
Salicylsäureäthylester	$COOC_2H_5.C_6H_4(OH)$	8·2	21	0·07
Salicylsäuremethylester	$COOCH_3.C_6H_4(OH)$	8·8	21	0·07
Äthyläthersalicylsäureäthylester	$COOC_2H_5.C_6H_4(OC_2H_5)$	7·0	21	0·06
Methyläthersalicylsäuremethylester	$COOCH_3.C_6H_4(OCH_3)$	7·7	21	0·07
Succinylobernsteinsäureester	$COOC_2H_5.CH\!<\!\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_3.CO\end{matrix}\!>\!CH.COOC_2H_5$	3 ?	130	
„ *f*	„	2·5 ?	19	
Hagemannsche Ester[1])	$CH_3.C\!<\!\begin{matrix}CH.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!CH.COOC_2H_5$	17·6	20	0·09
„	$CH_3.C\!<\!\begin{matrix}CH.C(OH)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!C.COOC_2H_5$	10·4	20	0·27
Zimmtsäureester	$C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5$	5·26	19	0·08
Benzalmalonsäureester	$C_6H_5.CH:C(COOC_2H_5)_2$	4·3 ?	21	0·15
Akonitsäureester	$\begin{matrix}CH_2\text{——}C\text{——}CH\\COOC_2H_5\,COOC_2H_5\,COOC_2H_5\end{matrix}$	5·65	21	0·19
Äthenyltrikarbonsäureester	$CH_2(COOC_2H_5).CH(COOC_2H_5)_2$	6·45	19	0·08
Isakonitsäureester	$C(COOC_2H_5).CH:CH.COOC_2H_5$	7·1	20	0·11
frisch destilliert	$\ddot{C}\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$			
„ zwei Jahre alt	Mischung	6·0	20	0·11
„ fünf „ „	$CH(COOC_2H_5)_2.CH:CH.COOC_2H_5$	4·8	20	*
Isallylentetrakarbonsäureester	$\begin{matrix}CH_2.C(COOC_2H_5)_2.CH_2\\COOC_2H_5\quad\quad COOC_2H_5\end{matrix}$	5·1	19	0·17
Dikarboxylglutarsäureester	$CH(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$	6·2	19	0·10
Äthyldikarboxylglutarsäureester	$C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$	4·7	19	0·10
Dimethyldikarboxylglutarsäureester	$\begin{matrix}C(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(COOC_2H_5)\\CH_3\quad\quad CH_3\end{matrix}$	4·1	21	0·03
Benzyläthyldikarboxylglutarsäureester	$\begin{matrix}C(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(COOC_2H_5)_2\\CH_2.C_6H_5\quad\quad C_2H_5\end{matrix}$	5·8 ?	20	*
Dibenzyldikarboxylglutarsäureester	$\begin{matrix}C(COOC_2H_5)_2.CH_2.C(COOC_2H_5)_2\\CH_2.C_6H_5\quad\quad CH_2.C_6H_5\end{matrix}$	2·7	20	*
Dikarboxylglutakonsäureester	$CH(COOC_2H_5)_2.CH:C(COOC_2H_5)_2$ und $C(COOC_2H_5).CH:C(COOC_2H_5)_2$	6·8	19	0·16
	$\ddot{C}\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$			
Äthyldikarboxylglutakonsäureester	$C(COOC_2H_5)_2.CH:C(COOC_2H_5)_2$ C_2H_5	4·3	19	0·03

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 281 ff. — J. A. Callenbach, Dissertation. Leipzig 1896. — Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 639 (1897).

Die Übereinstimmung der Resultate dieser zweiten Methode mit denen der ersten Methode ist gut, zum Teil sehr gut, wie der Vergleich der Tabelle von S. 298 mit der zuletzt gegebenen lehrt. Die Zahl $\varepsilon = 4{\cdot}36$ beim Äther halte ich für zuverlässiger, als die nach der ersten Methode gewonnene Zahl 4·40, da sie sehr vielfältig kontrolliert worden ist. — Nur bei der Buttersäure und besonders der Isovaleriansäure sind stärkere Differenzen in den Resultaten beider Methoden vorhanden. Zur Untersuchung gelangten allerdings nicht genau dieselben Präparate, die Differenzen liegen aber zweifellos an Messungsfehlern, und zwar möchte ich in diesem Falle auch der ersten Methode dieselben wesentlich mit beilegen, da dieselbe bei kleinem ε nicht so genau arbeitet, als bei grossem ε. — Besonders erfreulich ist die gute Übereinstimmung des ε und $\varkappa$ beim Äthylalkohol nach beiden Methoden. Die weniger genaue Übereinstimmung bei Amylalkohol und Glycerin ist bei der bedeutenden Absorption nicht wunderbar.

Die letzte Tabelle fordert zur weiteren Diskussion in dreifacher Richtung auf:

I. Die Vergleichung der hier gewonnenen Resultate mit denen anderer Beobachter. Bei mangelnder Übereinstimmung ist zu unterscheiden zwischen Differenzen, die nur durch Beobachtungsfehler hervorgerufen sind, und solchen, bei denen Dispersion vorliegt, d. h. bei denen ε für sehr schnelle Schwingungen andere Werte besitzt, als für wesentlich langsamere. Da dieser letztere Punkt im späteren Abschnitt VII besonders behandelt werden soll, so wird auch der erstere dabei zu besprechen sein.

II. Der Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante ε mit der chemischen Konstitution. Diese Aufgabe ist schon von Landolt und Jahn (diese Zeitschrift **10**, 289. 1892) und von Thwing (l. c.) in Angriff genommen, aber durchaus nicht erledigt worden. So würde sich z. B. nach den Thwing'schen Angaben beim Äthyläther ε zu 2·13 berechnen, während es sicher grösser als 4·2 ist[1]). Nach den Resultaten, welche J. W. Brühl bei der Berechnung der Molekularrefraktion erzielt hat (man vergl. z. B. diese Zeitschrift **7**, 140. 1891), könnte man auch hier eine ähnliche Art der Berechnung zunächst versuchen (der Thwingsche Weg ist z. B. ziemlich ähnlich); ich gehe aber auf diese Aufgabe hier nicht ein, da sie Gegenstand eines besonderen Studiums bilden würde.

[1]) Nach der Thwingschen Bezeichnung müsste man K_0 etwa = 265 (anstatt 41·5 nach Thwing) setzen, um Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung beim Äther zu erzielen.

III. Der Zusammenhang des Absorptionsindex $\varkappa$ mit der chemischen Konstitution. Hiervon ist im nächsten Abschnitt VI näher die Rede.

2. Mischungen und Lösungen. Für Mischungen von Aceton und Benzol, sowie von Aceton und Wasser sind schon oben S. 288 bei Besprechung von Aichflüssigkeiten die Dielektrizitätskonstanten angegeben. Ich setze hier noch die an denselben Mischungen (mit Mohrscher Wage) bestimmten Dichtigkeiten σ und Brechungsexponenten n für Natriumlicht hinzu. Für Aceton und Wasser stimmen meine Resultate für n und σ gut mit denjenigen überein, die van Aubel[1]) erhalten hat. Es bedeutet p die Gewichtsprozente Aceton, die Indices an ε, σ, n bedeuten die Beobachtungstemperatur.

Aceton und Benzol.

p	σ_{16}		ε_{19}			n_{16}
	beob.	ber.	beob.	ber. I	ber. II	beob.
0	0·885	(0·885)	2·26	(2·26)	(2·26)	1·5036
5·3%	0·880	0·880	2·96	3·33	2·46	1·4962
9·8	0·876	0·875	3·56	4·20	2·66	1·4885
20·0	0·866	0·865	5·09	6·21	3·16	1·4723
31·0	0·856	0·855	6·90	8·35	3·83	1·4558
40·0	0·847	0·845	8·43	10·0	4·46	1·4426
49·5	0·839	0·839	10·2	11·7	5·31	1·4284
69·4	0·822	0·821	14·3	15·3	8·05	1·4011
84·7	0·810	0·811	17·3	17·9	12·0	1·3803
100	0·797	(0·797)	20·5	(20·5)	(20·5)	1·3609

Aceton und Wasser.

0	0·999	(0·999)	80·9	(80·9)		1·3335
25·0%	0·967	0·938	67·0	63·0		1·3513
50	0·924	0·888	50·6	47·2		1·3637
66·9	0·888	0·855	38·8	37·6		1·3671
80·2	0·854	0·830	31·3	30·4		1·3668
89·9	0·827	0·815	26·2	25·5		1·3648
94·9	0·813	0·804	23·5	22·9		1·3629
100	0·796	(0·796)	20·5	(20·5)		1·3606

Die Resultate der Tabellen sind in den Figuren 13 und 14 graphisch dargestellt.

Die mit „σ ber." überschriebenen Kolonnen geben die Werte an, welche die Dichtigkeit haben müsste, falls keine Kontraktion einträte, nach der Formel:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{p}{\sigma_1} + \frac{1-p}{\sigma_2}.$$

Bei Aceton und Benzol tritt demnach kaum Kontraktion ein. — Trotzdem lässt sich die Dielektrizitätskonstante dieser Mischungen auch nicht

[1]) Journ. de phys. (3) **4**, 481. 1895.

annähernd nach der Volummischungsregel berechnen, im Gegensatz zu den theoretischen Folgerungen, die Silberstein[1]) gezogen hat. Unter

Aceton und Benzol.

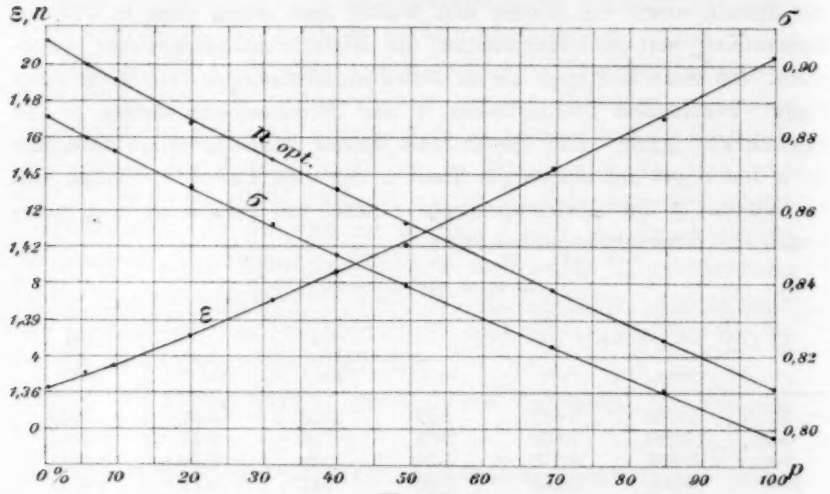


Fig. 13.

Aceton und Wasser.

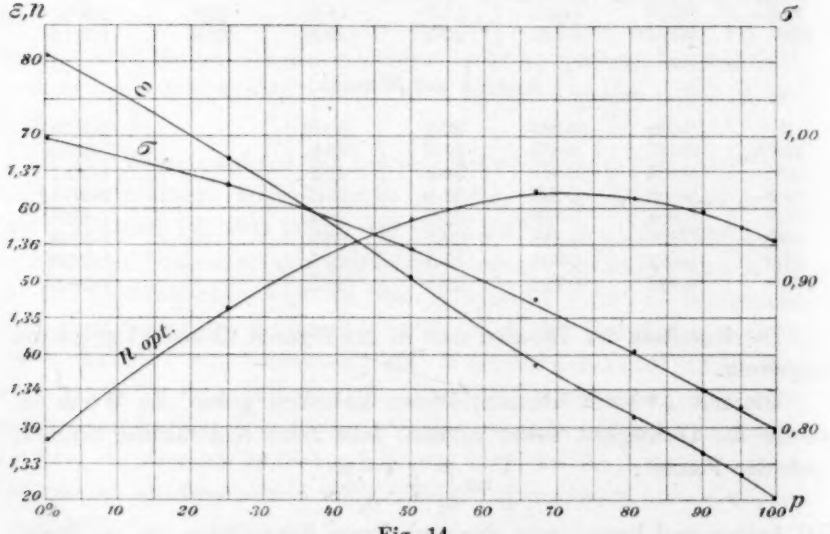


Fig. 14.

[1]) Wied. Ann. **56**, 661. 1895. Der von ihm gegebene experimentelle Beleg seines Gesetzes ist also nicht allgemein gültig.

„ε ber. I" sind nämlich die nach der Volummischungsregel nach der Formel der S. 300 berechneten Werte von ε angegeben. Sie sind bei den Aceton-Benzol-Mischungen viel zu gross, während sie bei den Aceton-Wasser-Mischungen zu klein sind. Letzteres Resultat ist analog dem oben S. 300, 303 bei Methylalkohol-Wasser- und Propionsäure-Wasser-Mischungen gefundenen, und es wird vermutlich bei allen Mischungen bestehen, bei denen starke Kontraktionen eintreten; diese letzteren sind ja in der That auch bei den Aceton-Wasser-Mischungen ziemlich beträchtlich, wie die starken Differenzen zwischen σ beob. und σ ber. zeigen.

„ε ber. II" ist nach der Clausius-Mossottischen Vorstellung berechnet. Ist nämlich x der von den als gutleitend angenommenen Molekülen eingenommene Bruchteil des Gesamtvolumens, so ist nach jener Vorstellung:

$$\varepsilon = \frac{1+2x}{1-x}.$$

Ferner ist, falls mit den Indices 1 und 2 die betreffenden Werte der Komponenten (Aceton, Benzol) gekennzeichnet werden:

$$x_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}, \quad x_2 = \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2},$$

und nach der Volum-Mischungsregel:

$$x = \frac{x_1 \frac{p}{\sigma_1} + x_2 \frac{1-p}{\sigma_2}}{\frac{p}{\sigma_1} + \frac{1-p}{\sigma_2}}.$$

Nach diesen Formeln ist ε II berechnet. Wie man aber aus der Tabelle ersieht, schliesst sich diese Rechnung den Beobachtungen am allerwenigsten an.

Eine Berechnung des ε nach Gewichtsprozenten ergiebt beim Aceton-Benzol und beim Aceton-Wasser zu grosses ε.

Von einigen anderen Mischungen, die ich untersucht habe, soll noch im Abschnitt VI die Rede sein.

3. Temperaturkoëffizienten. Die Temperaturkoëffizienten der ε bei den Aichflüssigkeiten sind oben S. 288 angegeben. Ich will hier noch hinzufügen, dass Isobutylformiat durch Messungen bei $\vartheta = 12°$ und $\vartheta = 57°$ einen Temperaturkoëffizienten von $\Delta\varepsilon$: — 0·5 % bei $\vartheta = 20°$ ergab.

Um über die erreichbare Genauigkeit einen Aufschluss zu geben, will ich hier zwei Beobachtungen an Wasser und Aceton anführen. Ersteres wurde gemessen bei $\vartheta = 12°$ und $\vartheta = 53°$. Aus dem Werte

$\varepsilon = 83{\cdot}8$ bis 12°, der der ersten Methode entnommen ist, folgte hier nach der zweiten Methode $\varepsilon = 69{\cdot}1$ bei $\vartheta = 53°$, während $\varepsilon = 69{\cdot}7$ nach der ersten Methode beobachtet worden ist.

Für Aceton folgte (bezogen auf $\vartheta = 20°$)

für $\Delta\varepsilon = -0{\cdot}63\,\%$	zwischen	$\vartheta = 10°$	und $\vartheta = 46°$
$-0{\cdot}59\,\%$	„	16°	33°
$-0{\cdot}56\,\%$	„	16°	46°

Die Temperaturkoëffizienten von $\varkappa$ sind meist sehr bedeutend, und zwar ebenfalls negativ, d. h. die Absorption nimmt mit wachsender Temperatur stark ab. Wenn man die Bezeichnung der S. 295 für die Amplitudenschwächung benutzt, die ungefähr den Absorptionsindex $\varkappa$ zu berechnen erlaubt, falls man noch die Resonanzstellung l kennt, so ergeben sich folgende Resultate (einige Resultate sind auch schon in der Tabelle der S. 308 u. s. w. angegeben):

Äthylalkohol ändert seine Absorption zwischen 12° und 35° wenig.

Amylalkohol schwächt bei $l = 8$ cm und $\vartheta = 20°$ „sehr stark", bei $\vartheta = 85°$ zwischen „stark" und „gering".

Glycerin schwächt bei $l = 5{\cdot}3$ und $\vartheta = 20°$ „sehr stark", bei $\vartheta = 90°$ fast nur „gering".

Bei Essigsäure ist kein grosser Temperaturkoëffizient für $\varkappa$ vorhanden, etwas stärker ist er bei einer Mischung von Propionsäure und Wasser, die 14% Wasser enthielt.

Beim Acetessigester ist die Absorption bei 6° fast ebenso wenig vorhanden, als bei höherer Temperatur.

Oxalessigester schwächt bei $l = 10{\cdot}6$ „sehr stark" von $\vartheta = 10°$ bis $\vartheta = 80°$, erst bei $\vartheta = 90°$ schwächt er nur „stark", d. h. die Vakuumröhre spricht bei geradem Metallbügel B soeben an.

Oxalpropionsäureester schwächt bei $l = 7{,}5$ bei 13° „sehr stark", bei 80° „gering".

Malonsäureester hat bei $l = 9$ und $\vartheta = 6°$ soeben bemerkbare Absorption, die bei $\vartheta = 20°$ nicht mehr vorhanden ist.

Zimmtsäureester schwächt bei $l = 11$ „stark" von $\vartheta = 6°$ bis $\vartheta = 30°$, bei $\vartheta = 80°$ nur „gering".

Dikarboxylglutakonsäureester schwächt bei $l = 10$ für $\vartheta = 5°$ und $\vartheta = 19°$ fast „sehr stark", für $\vartheta = 70°$ fast „gering".

Oxymethylenacetessigester schwächt bei $l = 8$ bei 6° fast „sehr stark", bei 20° „stark", bei 90° „gering".

Oxymethylenmalonsäureester schwächt bei $l = 10$ und 6° „stark", bei 19° „stark", bei 90° „gering".

Acetonoxaläthylester schwächt bei $l = 7$ cm und $\vartheta = 6°$ fast „sehr stark", bei 20° „stark", bei 65° und 85° „gering".

Acetylaceton schwächt bei $l = 5$ cm und $\vartheta = 6°$ „sehr gering", bei 25° und 75° nicht merklich.

Benzoylacetessigester schwächt bei $l = 8$ cm und zwischen 14° und 80° „sehr stark", bei 90° „stark".

Die bei weitem bedeutendste Änderung des $\varkappa$ bei der Erhitzung zeigt Benzoylessigester, dessen Zahlen schon in obiger Tabelle S. 310 angegeben sind. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der aus anderen Gründen gewonnenen Anschauung, dass dieser Körper bei höherer Temperatur in eine hydroxylfreie Form (Ketoform) sich umlagert. Wie nämlich im nächsten Abschnitt VI auseinandergesetzt wird, scheint die anomale Absorption wesentlich durch die Hydroxyl-Gruppe bedingt zu werden.

Merkwürdige Temperatureinflüsse habe ich auch an Akonitsäureester und Benzalmalonsäureester beobachtet, die auch für Umlagerungen sprechen würden, obgleich chemische Anhaltspunkte dafür bisher fehlen. Letzterer zeichnet sich dadurch aus, dass er in der Kälte ($\vartheta = 6°$) wesentlich weniger absorbiert (er schwächt bei $l = 14$ cm „gering"), als bei höherer Temperatur (bei $\vartheta = 35°$ schwächt er „sehr stark"). Dies ist das einzige von mir beobachtete Beispiel dafür, dass die anomale Absorption mit wachsender Temperatur zunimmt. — Für Umlagerungen spricht auch der merkwürdige Umstand, dass die Dielektrizitätskonstante bei 10° wesentlich kleiner als bei 35° ist. Folgendes ist der ungefähre Verlauf von ε und $\varkappa$ bei diesem interessanten Körper:

Benzalmalonsäureester.

ϑ	ε	$\varkappa$
6°		0·03
10	3·0	0·07
21	4·3	0·15
35	4·4	0·19
90		0·10

Akonitsäureester.

6°	5·0	0·22
13	5·0	0·22
17	5·1	0·21
21	5·65	0·19
35	6·0	0·18
43	6·1	0·13
70	5·7	0·08

Der Akonitsäureester verhält sich insofern merkwürdig, als bei ihm ε ebenfalls anfangs mit wachsendem ϑ zunimmt. Obige Zahlen gelten für ihn annähernd.

Bei beiden Körpern sind die Zahlen nicht mit der grössten erreichbaren Genauigkeit festgestellt, der merkwürdige Temperaturverlauf von ε und $\varkappa$ ist aber durch die Tabellen jedenfalls annähernd gekennzeichnet.

Bei allen hier unter 3 genannten Körpern, insbesondere auch bei den beiden letzten, stellten sich bei der Abkühlung nach vorangegangener Erhitzung sofort die früheren Werte, die ε und $\varkappa$ in der Kälte gezeigt hatten, ein; es war bei keinem der hier angeführten Körper thermische Nachwirkung bei ε und $\varkappa$ zu beobachten.

VI. Anomale Absorption und chemische Konstitution.

Wie schon ein oberflächlicher Blick auf die Tabelle der S. 308 u. ff. lehrt, ist die anomale Absorption eine wesentlich konstitutive Eigenschaft, indem die Absorption z. B. bei den Äthern nicht vorhanden ist, bei den isomeren Alkoholen aber sehr bedeutend. Eine genauere Prüfung der Tabelle zeigt, dass die Hydroxyl-Gruppe die anomale Absorption bedingt, dass jedoch in einigen, allerdings nicht zahlreichen Fällen auch ohne Hydroxyl-Gruppe einigermassen starke anomale Absorption vorhanden ist. Da jedoch bei den in der Tabelle angeführten 141 Substanzen nur 14 derartige Ausnahmen vorkommen, so kann man wohl in Fällen, bei denen die Anwesenheit einer oder mehrerer Hydroxylgruppen im Molekül zweifelhaft ist, die hier besprochene Methode der anomalen Absorption heranziehen, um in wenigen Minuten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das Resultat ziehen zu können. Wenn in der Resonanzstellung des mit der fraglichen Substanz gefüllten Glaskolbens die Vakuumröhre bei geradem Bügel B merklich schlechter leuchtet, als bei leerem Kolben, so ist wahrscheinlich OH vorhanden; es muss nur die Kapazität des Glas-Kolbens so gewählt sein, dass die Resonanzstellung l nicht nahe an O oder $^1/_2\,\lambda$ liegt (am besten nahezu $^1/_4\,\lambda$). Die in der Tabelle mit einem * versehenen Substanzen, die so wenig absorbieren, dass ihre Absorption überhaupt erst bei grösster Empfindlichkeit des Apparates bemerkbar wird, zählen bei dieser Untersuchung als nicht OH enthaltende Substanzen. Meist ist die Absorption bei Anwesenheit von Hydroxyl so stark, dass bei nicht allzu kräftigen Zuführungsfunken f' die Vakuumröhre bei geradem Bügel gar nicht anspricht, so dass dieses Kriterium sehr einfach zu handhaben ist.

Diese Methode hat sich nun in der That auch in einigen interessanten Fällen, bei denen es sich um tautomere Umlagerungen handelt, bewährt. Ich habe dieselben näher in den Berichten d. d. chem. Ges. 30, 940. 1897 besprochen. Ich will sie hier nur kurz nennen:

Benzoylessigester, Oxymethylenphenylessigester, Hagemann'sche Ester, Isakonitsäureester; beim Dibenzoylmethan dagegen geht keine Änderung der Absorption bei tautomerer Umlagerung vor sich, oder vielmehr ist sogar eine Änderung des $\varkappa$ in entgegengesetztem Sinne vorhanden, als sie nach unserem Gesetze sich ergeben sollte. — Dieser Körper gehört also zu den Ausnahmen von jenem Gesetze, fernere Ausnahmen sind:

Äthylphenylketon, Nitrobenzol[1]), Monobromnaphtalin, Cyanessigester, Acetylaceton, Äthyl- (Methyl-) äthersalicylsäureester, Zimmtsäureester, Benzalmalonsäureester, Akonitsäureester, Äthenyltrikarbonsäureester, Isallylentetrakarbonsäureester, (Äthyl-)dikarboxylglutarsäureester. Acetylaceton absorbiert trotz *OH* nicht, während die übrigen trotz fehlendem *OH* absorbieren. Was die zuletzt angeführten Ester anbelangt, so vergleiche man die genaueren Ausführungen in den Berichten d. d. chem. Ges. l. c.

Bei einigen Hydroxyl enthaltenden Körpern ist die Absorption nur mit einem * bezeichnet, sie waren demnach auch gewisse Ausnahmen für unser oben genanntes Gesetz: Die Absorption ist zwar anomal, aber so klein, dass die Körper dadurch nicht eine deutlich unterscheidbare Stellung gegenüber anderen, nicht *OH* enthaltenden Substanzen einnehmen.

Zu letzteren Ausnahmen gehören die Buttersäure, Valeriansäure, Phenol, Phenylessigsäure, Terpineol. Was nun die ersten drei Substanzen anbelangt, so wird ihre Absorption „stark", zum Teil sogar „sehr stark", sowie etwas Wasser zugesetzt wird[2]). Die sehr geringe Absorption der Buttersäure und Valeriansäure liegt wahrscheinlich an dem kleinen Werte ihrer Dielektrizitätskonstanten. Es ist vom theoretischen Standpunkte aus plausibel, dass die anomale Absorption in ihrer Wirkung zurücktreten wird, wenn ε klein ist. Der Wasserzusatz bewirkt nun ein Anwachsen von ε, und sofort tritt auch die anomale Absorption stark zu Tage (die Erhöhung der elek-

[1]) Vielleicht kann die NO_2-Gruppe auf die Absorption Einfluss haben, wie überhaupt geringer Einfluss anderer Atomgruppen, z. B. NH_2, CN wohl möglich ist.

[2]) Auch bei der Propionsäure wird die Absorption durch Wasserzusatz wesentlich vermehrt.

trischen Leitfähigkeit ist hier irrelevant). Bei Phenol, welches kein kleines ε besitzt, ist die Absorption im flüssigen Zustande so gering, weil derselbe erst bei höherer Temperatur besteht und dann im allgemeinen immer $\varkappa$ klein ist. Unterkühltes flüssiges Phenol absorbiert nämlich sehr stark, ebenso Phenol mit Wasserzusatz, welches die Verflüssigung bei niederer Temperatur (20°) bewirkt. — Aus ähnlichem Grunde wird bei der flüssigen Phenylessigsäure die Absorption sehr gering sein. — Hinsichtlich des Terpineols und anderer in der Tabelle angeführter, verwandter Körper vgl. meine citierten Ausführungen in den Ber. d. deutsch. chem. Ges.

Das Zurücktreten der anomalen Absorption bei kleiner Dielektrizitätskonstante ist auch vielleicht Ursache für die Erscheinung, dass manche Körper im festen Zustande sehr wenig oder gar nicht absorbieren, während sie es im flüssigen Zustande thun. Die Beispiele der festen Ameisensäure und Essigsäure zeigen, dass im festen Zustande beträchtliche anomale Absorption an sich wenigstens auftreten kann. Aber ein praktisches Kriterium für sichere Erkennung der Hydroxyl-Gruppe bei festen Körpern wird unsere Methode vermutlich im allgemeinen nicht bieten. Daher vermag ich auch nicht zu sagen, ob z. B. beim Acetonoxalmethylester und den beiden in der Tabelle angeführten Acetophenonoxalestern im festen Zustande Hydroxyl vorhanden ist, oder nicht, eine Frage, welche vom chemischen Standpunkte bisher auch nicht hat entschieden werden können.

Als ein Beispiel der Brauchbarkeit der Methode möchte ich noch anführen, dass eine Mischung von Wasser mit Acetaldehyd zu gleichen Volumteilen deutliche, wenn auch „geringe" Absorption zeigte, obwohl die Komponenten gar nicht absorbieren. Es bestätigt dies die Ansichten von Ramsay und Young[1]) sowie von Perkin[2]) über teilweise Bildung von $CH_3 \cdot CH(OH)_2$ in der Mischung.

Der viel umstrittene Acetessigester zeigt nach unserer Methode die hydroxylfreie (Keto-) Form. Damit stimmen die anderen physikalischen Methoden (Molekular-Refraktion und -Rotation) überein. Ein kleiner Bestandteil der Enol-Form (mit OH) ist natürlich trotz dieser Prüfung nicht ausgeschlossen, wie überhaupt bei unserer Methode geringe Beimischungen nicht zu Tage treten. Eine solche geringe Beimischung kann daher wohl beim Acetessigester das Eintreten der Eisenchlorid-Reaktion bei ihrer Empfindlichkeit erklären.

---

[1]) Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London **1**, 117 (1886).

[2]) Journ. of the Chem. Soc. **51**, 816 (1887).

VII. Dispersion.

Wie die mitgeteilten Resultate für ε lehren, ist bei den Körpern mit bedeutender anomaler Absorption die Dielektrizitätskonstante bei langsamen elektrischen Schwingungen, mit denen die citierten anderen Beobachter gemessen haben, wesentlich grösser als bei den hier angewandten schnellen Schwingungen. So ist z. B. beim Amylalkohol $\varepsilon = 16$ für langsame Schwingungen, dagegen $\varepsilon = 4$ für schnelle. Beim Glycerin ist der Unterschied von 56 gegen 19 vorhanden. Etwas weniger starke Unterschiede, aber immerhin noch so beträchtliche, dass sie durch Beobachtungsfehler der Methoden nicht zu erklären sind, sind beim Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, den Fettsäuren und Kreosol vorhanden. Dass diese Unterschiede für ε thatsächlich durch die Verschiedenheit der Periode der angewandten elektrischen Schwingungen hervorgebracht sind, wird noch deutlich dadurch bewiesen, dass ich beim Glycerin, Äthylalkohol, Amylalkohol und der Essigsäure durch Benutzung fast dreimal langsamerer Schwingungen grössere Zahlen für ε erhielt[1]), als ich sie hier angegeben habe, d. h. solche, die sich mehr den von den anderen citierten Beobachtern angegebenen Werten nähern, sowie dadurch, dass durch Anwendung noch viel schnellerer elektrischer Schwingungen das Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten von Glycerin bis auf 3·4, von Äthylalkohol bis auf 6·8 heruntergedrückt worden ist[2]).

Meine früher gemachten Angaben kann ich jetzt noch weiter ergänzen, indem ich bei einigen Substanzen nach der ersten Methode den elektrischen Brechungsexponenten mit doppelt so schnellen elektrischen Schwingungen ($\lambda = 38$ cm) mass (mit Hilfe eines halb so grossen Erregers), als ich sie bisher hier beschrieben habe. Dadurch fiel bei Ameisensäure n^2 von 58·5 (bei $\lambda = 74$ cm) auf $n^2 = 55{\cdot}8$ (bei $\lambda = 38$ cm) bei gleicher Beobachtungstemperatur, für Essigsäure von $n^2 = 6{\cdot}3$ auf $n^2 = 6{\cdot}0$, während dagegen bei Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Phenol n^2 für beide verschiedenen λ nahezu gleich waren. Letzteres ist erklärlich, da bei diesen vier Substanzen die anomale Absorption sehr schwach ist.

Der Absorptionsindex $\varkappa$ nimmt mit abnehmender Schwingungszahl ab, wie ja schon plausibel ist, da bei langsamen Schwingungen über-

[1]) Vgl. Abhandl. der sächs. Ges. d. Wiss. (math.-physik. Klasse) **23**, 1 (1896). — Wied. Ann. **58**, 1 (1896).

[2]) Vgl. V. v. Lang, Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien (math.-naturw. Klasse) **105**, IIa, April 1896. — A. Lampa, ibid. Juli 1896.

haupt keine anomale Absorption beobachtet wird. Ich konnte dies Verhalten aber auch am Glycerin, Äthylalkohol, Amylalkohol und Essigsäure direkt durch Vergleichung mit den hier beschriebenen Schwingungen ($\lambda = 74$ cm) und fast dreimal langsameren Schwingungen ($\lambda = 2$ m) konstatieren. Beim Glycerin ist für diese langsameren Schwingungen $\varkappa$ etwas mehr als halb so gross, wie für die schnelleren Schwingungen.

Ist auf diese Weise die Differenz der hier angegebenen Werte von ε gegen die der anderen Beobachter bei anomal absorbierenden Substanzen als sicher bestehend anzusehen, so ist es noch die Frage, ob eine etwaige Differenz bei nicht absorbierenden Substanzen auf Rechnung von Beobachtungsfehlern zu setzen sei oder nicht. Die Thwingschen Zahlen sind ja unzweifelhaft mit ziemlich erheblichen Messungsfehlern behaftet; trotzdem unterstützen sie in immerhin bemerkenswerter Weise in einigen Fällen das Resultat, das ich durch Messung von n^2 mit drei verschieden grossen Erregern ($\lambda = 2$ m, 74 cm, 38 cm) an einigen Substanzen erhalten habe, dass sie nämlich wahrscheinlich normale Dispersion des ε besitzen, d. h. dass ε mit zunehmender Schwingungszahl grösser wird.

Im folgenden stelle ich diese Fälle zusammen. Es sind die angegebenen Dielektrizitätskonstanten auf die Temperatur 15° mit Hilfe des ungefähr richtigen Temperaturkoëffizienten $\Delta\varepsilon = -\,{}^1/_2\,\%$ pro Grad reduziert. Unter „$\lambda = \infty$" sind die Zahlen, welche ich mit der Nernstschen Methode an denselben Präparaten erhielt, angegeben (vgl. oben S. 298 die Tabelle).

Substanz	$\lambda = \infty$	Thwing $\lambda = 120$ m	$\lambda = 2$ m	$\lambda = 74$ cm	$\lambda = 38$ cm
Acetaldehyd	17	18·6		21·3	22·4
Benzaldehyd	14	14·5	17·2	17·7	18·4
Aceton	17	21·8	20·6	20·9	22·0
Diäthylketon	14		16·7	17·0	18·2

Abgesehen von Aceton fügen sich bei den beiden ersten Substanzen die Thwingschen Zahlen in den Gang der Veränderlichkeit des ε mit λ ein. Ebenso thun dies die in der ersten Kolonne von mir ermittelten Zahlen. Allerdings möchte ich diese Resultate immer noch mit einem Fragezeichen versehen, der Unterschied der Zahlen von ε für $\lambda = 2$ m und $\lambda = 74$ cm ist sehr klein, der kleinere Erreger ($\lambda = 38$ cm) kann aber eventuell grössere Messungsfehler, als die grösseren Erreger, wegen der geringeren Intensität der elektrischen Schwingungen liefern und die

unter $\lambda = \infty$ angegebenen Zahlen sind wegen der Leitfähigkeit der Substanzen nicht so sehr zuverlässig.

Schon früher[1]) erhielt ich übrigens auch für Wasser Anzeichen einer geringen normalen Dispersion des ε.

Der Äthyläther scheint ebenfalls normale Dispersion zu besitzen. Bei langsamen Wechselzahlen hat Nernst den Wert $\varepsilon = 4{\cdot}25$ bei 18° angegeben, und dieser Wert wird auch z. B. von Linebarger bestätigt, gerade wie ich ihn auch nach der Nernstschen Methode fand[2]). Dagegen finde ich bei $\lambda = 73$ cm $\varepsilon = 4{\cdot}36$ als vielfach kontrollierten, wahrscheinlichsten Wert. Mir scheint die Differenz gegen 4·25 zu gross, um sie Messungsfehlern zuschreiben zu können. Etwaiger Wassergehalt erklärt die Differenz auch nicht, da ich ebenfalls den Äther mit Natrium getrocknet habe, auch mit demselben Präparate nach Nernstscher Methode die kleinere Zahl 4·21 bei 20° erhielt. Auch für Amyläther scheint normale Dispersion zu bestehen nach der Tabelle S. 298.

Was die übrigen in obigen Tabellen angeführten, nicht absorbierenden Substanzen anbelangt, so besteht gute Übereinstimmung zwischen meinen Zahlen und denen anderer Beobachter bei Benzol, Anilin, einigen Ketonen, Toluol, Xylol, Kumol, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Dagegen sind für die Ester der Fettsäuren und der Benzoesäure die von mir ermittelten ε sämtlich kleiner als die von Tereschin gefundenen. Es wäre sehr merkwürdig, wenn diese Differenz wirklich durch die wesentlich verschiedenen Schwingungsdauern begründet ist; die Zahlen Tereschins werden allerdings von Landolt und Jahn bestätigt, indes fand Linebarger beim Äthylacetat und Äthylbenzoat kleinere Zahlen für ε (auch bei Berücksichtigung der Temperaturkorrektion), als Tereschin angiebt, die sich den von mir gegebenen Werten besser anschliessen (vgl. die Tabelle oben S. 308). Diese Frage wird hoffentlich bald durch weitere Untersuchungen mit Hilfe langsamer Schwingungen weiter geprüft.

Zum Schluss möchte ich noch kurz erwähnen, zu welchen Schlüssen die Theorie hinsichtlich der Dispersion gelangt. Die optische Dispersionstheorie ist mit einem Schlage fruchtbar entwickelt worden, seitdem durch v. Helmholtz (nach dem Vorgange Sellmeiers) die Vorstellung,

---

[1]) Vgl. Wied. Ann. **59**, 41 (1896). — Vergl. auch A. Lampa, Ber. d. Wien. Akad. math.-naturw. Klasse Abt. II, **115**, Juli 1896.

[2]) Allerdings hat Linde in Wied. Ann. **56**, 559 (1895) $\varepsilon = 4{\cdot}40$ bei 16° für (mit Natrium getrockneten) Äther nach der Nernstschen Methode erhalten. Nach den entgegenstehenden Messungen dreier anderer Beobachter, die mit derselben Methode gemessen haben, ist aber dieses Resultat wohl nicht wahrscheinlich.

dass die körperliche Materie inhomogen sei, eingeführt worden ist, d. h. dass kleine Teilchen (Moleküle) mit anderen Eigenschaften, als sie ihre Umgebung besitzt, vorhanden seien. Diese Vorstellung ist seitdem in verschiedene Gewänder, z. B. auch ein elektrisches, eingekleidet worden, die Konsequenzen dieser Vorstellungen sind aber hinsichtlich der mathematischen Beschreibung beobachtbarer Thatsachen immer die gleichen. Allen diesen Vorstellungen gemeinsam sind Eigenschwingungen der Moleküle und gewisse Dämpfungseinflüsse derselben. Sind letztere sehr klein, so giebt es scharfe, intensive Absorptionsstreifen, sind die Dämpfungen dagegen gross, so sind breite Absorptionsgebiete vorhanden. Innerhalb eines solchen nimmt der Brechungsexponent mit wachsender Schwingungszahl ab, ausserhalb desselben aber, wenn die Dämpfung gering ist, zu.

Überträgt man diese Vorstellungen auch hier auf die elektrische Dispersion, so muss man zunächst bei den Substanzen mit anomaler Dispersion grosse Dämpfungseinflüsse der Eigenschwingungen der Moleküle annehmen, denn die anomale Absorption ist über grosse Schwingungsgebiete (z. B. von $\lambda = 2\,\mathrm{m}$ bis $\lambda = 38\,\mathrm{cm}$) vorhanden, ja man kann sogar die Erscheinungen vermutlich am besten dadurch mathematisch darstellen, dass man nur jene Dämpfungseinflüsse, d. h. Energie verzehrende Faktoren, in die Rechnung einführt, ohne eventuelle Eigenschwingungen der Moleküle zu berücksichtigen; letztere können z. B. gegen die Perioden der zur Untersuchung der Substanzen angewandten elektrischen Schwingungen noch unendlich klein sein, trotzdem ergiebt sich theoretisch, dass innerhalb eines grossen Schwingungsgebietes Absorption vorhanden ist (mit einem allmählich an- und absteigenden Maximum), und dass innerhalb desselben der elektrische Brechungsexponent mit zunehmender Schwingungszahl beständig abnimmt. Den Energie verzehrenden Faktor kann man in anschaulicher Weise als elektrische Leitfähigkeit der Moleküle interpretieren; es ist dies dann dieselbe Vorstellung, die kürzlich in einer Arbeit von Millikan[1]) als ein Gedanke von Nernst ausgesprochen worden ist, nämlich die elektrische Anomalie durch Anwesenheit kleiner Bestandteile von gewisser Leitfähigkeit in isolierender Umgebung zu erklären.

Ist diese Auffassung richtig, so kann also nur sogenannte anomale Dispersion des elektrischen Brechungsexponenten bestehen. Wenn derselbe dagegen normale Dispersion besitzt, d. h. mit abnehmender Schwingungszahl wächst, so wäre dies ein Anzeichen dafür, dass doch schon

[1]) Wied. Ann. 60, 376 (1897).

der Einfluss der nächst benachbarten Eigenschwingung der Moleküle sich geltend macht. Aus diesem Grunde hat es gewisses theoretisches Interesse, mit möglichster Sicherheit auch die Frage zu beantworten zu suchen, ob bei einigen Substanzen normale elektrische Dispersion vorhanden ist oder nicht.

Ich schliesse hiermit meine Ausführungen, indem ich hoffe, dass auch in chemischen Kreisen gewisses Interesse daran entsteht, die Substanzen mit Hilfe möglichst schneller elektrischer Schwingungen zu untersuchen. Werden sich doch sicher für Erkennung der Konstitution noch manche Früchte dadurch pflücken lassen, wie das bisher allein für die Hydroxyl-Gruppe gewonnene Resultat vermuten lässt. Doch auch dieses letztere allein schon regt noch zur weiteren Forschung an, denn es ist noch nicht ein völlig abgeschlossenes und bedarf noch der Ergänzung, wie die im Texte angegebenen Ausnahmen des Gesetzes, dass die anomale Absorption nur durch Hydroxyl bedingt sei, beweisen. Zu solcher weiteren Forschung und Klärung möchte ich auch die interessierten Chemiker hiermit auffordern.

Leipzig, physikalisches Institut, April 1897.

Ueber die Erstarrungsgeschwindigkeit.

Von

G. Tammann.

(Mit 1 Figur im Text.)

Gernez[1]) hat die Geschwindigkeit, mit welcher die Grenzschicht zwischen einer überkalteten Flüssigkeit und dem beim teilweisen Erstarren derselben gebildeten Gemenge von Krystallen und Flüssigkeit in einem Rohr fortschreitet, für Phosphor und Schwefel gemessen. Er fand, dass dieselbe, welche wir als Erstarrungsgeschwindigkeit bezeichnen wollen, proportional der Unterkühlung der Flüssigkeit wächst. Eine Erklärung dieser auffallenden Beziehung ist nicht versucht worden.

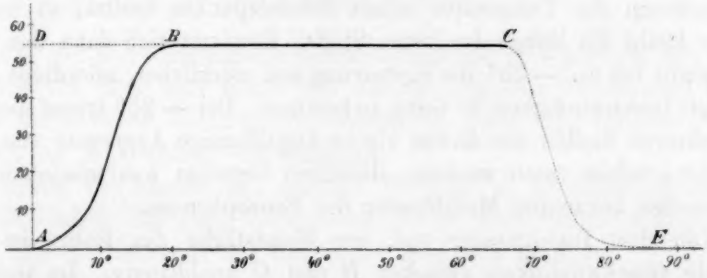
Während des Erstarrungsvorganges muss an der Grenzschicht zwischen festem Stoff und überkalteter Flüssigkeit dieselbe konstante Temperatur, nämlich die des Schmelzpunkts, unabhängig vom Grade der Überkaltung herrschen. Infolge dessen ist nicht abzusehen, warum die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase verschiebt, von der Badtemperatur abhängen sollte. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, unternahm Herr cand. chem. J. Friedländer im vorigen Jahr auf meine Veranlassung einige Versuche über die Erstarrungsgeschwindigkeit von Salol, Benzoësäureanhydrid, Benzophenon, Diphenylamin, α-Naphtylamin, Hydrozimmtsäure und Azobenzol. Er mass die Erstarrungsgeschwindigkeiten in einem Intervall bis zu 30° Unterkühlung. Von 0° bis 15° Unterkühlung wuchs die Erstarrungsgeschwindigkeit proportional der Unterkühlung, von 15° bis 30° Unterkühlung war dieselbe, wie zu erwarten, vom Grade der Unterkühlung unabhängig.

Die Geschwindigkeit der Erstarrung wird so lange unabhängig von der Temperatur der unterkalteten Flüssigkeit sein, bis die bei der Erstarrung frei werdende Wärme hinreicht, den festen Stoff auf seine Schmelztemperatur zu erwärmen, bis also der Unterschied zwischen Schmelzpunkt und Badtemperatur gleich wird dem Quotienten: Schmelzwärme dividiert durch die spezifische Wärme des festen Stoffs. Es entsteht nun die Frage: Wie wird sich bei noch weiterer Unterkühlung die Erstarrungsgeschwindigkeit verhalten? In Analogie mit der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Lösungsgeschwindigkeit ist zu erwarten, dass

[1]) Compt. rend. **95**, 1278 (1882).

auch die Erstarrungsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur der Grenzschicht, an der die Verwandlung vor sich geht, abnehmen wird. Diese Vermutung wird durch die Erfahrung bestätigt.

Nachstehendes Diagramm giebt einen Überblick über die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit des Benzophenons von der Temperatur der unterkühlten Flüssigkeit. Auf der Abscissenaxe sind die Differenzen zwischen dem Schmelzpunkt des Benzophenons und der Temperatur des Bades aufgetragen, auf der Ordinatenaxe die Erstarrungsgeschwindigkeiten in mm pro Minute.



Zwischen A und B wächst die Erstarrungsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung. Wäre die Substanz rein, so würde die Erstarrungsgeschwindigkeit gleich anfangs ihren normalen Wert AD besitzen und bis zum Punkte C konstant bleiben. Hierfür spricht, dass durch Umkyrstallisieren von käuflichem Benzophenon das Kurvenstück AB gehoben wird, und dass Zusätze fremder Substanzen die Erstarrungsgeschwindigkeit bedeutend verkleinern.

Je geringer die Unterkühlung ist, um so grösser sind die ausgeschiedenen Krystalle, und wahrscheinlich auch um so reiner. Bei starker Unterkühlung, von 15° an, lagern sich wahrscheinlich die fremden Moleküle in die feste Substanz ein. Ist diese Annahme richtig, so giebt es keinen Grund, welcher eine Änderung der Erstarrungsgeschwindigkeit bei weiter fortschreitender Unterkühlung veranlassen könnte.

Reicht schliesslich die bei der Erstarrung frei werdende Wärme nicht aus, die Temperatur der Grenzschicht auf die Schmelztemperatur zu heben, so beginnt bei C eine rapide Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit. Die Schmelzwärme von 1 g Benzophenon ergab sich bei 19° zu 21·5 cal., die spezifische Wärme des festen Benzophenons zwischen 0° und 18° zu 0·237. Gesetzt, beide Grössen sind unabhängig von der Temperatur, so folgt für die Abscisse von C der Wert 90°. Wenn durch Leitung keine Wärme verloren gehen würde, so müsste bei — 40° die Erstarrungsgeschwindigkeit des Benzophenons abzunehmen

beginnen. In einem Rohr von 2 mm Durchmesser tritt der Geschwindigkeitsabfall bei — 20°, in einem solchen von 0·2 mm bei 0° ein.

Taucht man ein *U*-Rohr von 2 mm innerem Durchmesser gefüllt mit geschmolzenem Benzophenon in ein Kältebad von — 40° und führt dann einen mit etwas festem Benzophenon infizierten Platindraht in die Flüssigkeit, so findet anfangs eine geringe Ausscheidung von festem Benzophenon statt, welche aber alsbald nach Erkaltung des Drahts zum Stillstand kommt. Würde man die Temperatur des Bades nicht kennen, so wäre man gewiss geneigt anzunehmen, dass das flüssige Benzophenon die Temperatur seines Schmelzpunkts besitzt, so unverändert bleibt die Menge des festen Stoffs. Erwärmt sich dann das Bad, so beginnt bei ca. — 35° die Erstarrung mit merklicher, allerdings sehr geringer Geschwindigkeit in Gang zu kommen. Bei — 25° treten spontan an mehreren Stellen des Rohrs kleine kugelförmige Aggregate von Nadeln auf, welche rasch wachsen, dieselben bestehen wahrscheinlich aus der zweiten bekannten Modifikation des Benzophenons.

Von dem Durchmesser und der Wandstärke des Rohrs ist die normale Geschwindigkeit zwischen *B* und *C* unabhängig. Im Gebiete *AB* nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit mit wachsendem Lumen der Röhre ab, im Gebiete *CE* findet das Umgekehrte statt.

Für gelben Phosphor hat Gernez gefunden, dass seine Erstarrungsgeschwindigkeit proportional der Unterkühlung wächst. Bei + 24° der tiefsten Temperatur, bei welcher Gernez beobachtete, betrug die Erstarrungsgeschwindigkeit 1 m pro Sekunde, bei 0° gelang es mir mehrmals eine Geschwindigkeit von höchstens 10 mm pro Sekunde zu beobachten. Die Schmelzwärme des Phosphors beträgt bei 20° 4·7 cal., die spezifische Wärme des festen 0·18, folglich wird bei einer Unterkühlung des Phosphors um 26° die bei der Erstarrung frei werdende Wärme nicht mehr hinreichen, den festen Phosphor auf seine Schmelztemperatur zu erwärmen. Von + 18° an muss die Geschwindigkeit der Erstarrung des Phosphors abnehmen, bei 0° ist dieselbe in der That mindestens 100 mal kleiner, als bei + 24°.

Bei sehr bedeutender Unterkühlung wird also die Erstarrungsgeschwindigkeit sehr klein. Den Nullwert kann dieselbe aber nur bei Temperaturen und Drucken annehmen, welche die Schmelzdruckskurve bestimmen. (Siehe diese Zeitschr. **21**, 31. 1896.)

Der maximale Wert der Erstarrungsgeschwindigkeit ist eine für jeden festen Stoff charakteristische Konstante, welche in hohem Masse von der Natur des Stoffs abhängt.

Im April 1897.

Ueber Reibung von Lösungen in Glycerin.

Von

C. Schall und **W. van Rijn.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Aus der Erniedrigung des Verflüssigungsintervalls gewisser amorpher Körper (bei dem eine Reihe von Zähigkeitsgraden durchlaufen wird) durch zugemischte leichtflüssige Substanzen lässt sich vermuten, dass speziell bei organischen Verbindungen:

Zusatz von Stoffen mit geringer Reibung zu bedeutend viskoseren Körpern deren Zähigkeit herabsetzen müsste und vielleicht allgemein, wenn nur die Differenz der Reibungen genügend gross ist.

Werden letztere für Lösung und Lösungsmittel mit η_Δ und η bezeichnet, und bedeutet Δ die Gefrierpunktserniedrigung der aufgenommenen Substanz, so hat man die bekannten Jägerschen Gleichungen:

$$\eta = f(\vartheta) \qquad (1)^1)$$

$$\eta_\Delta = f(\vartheta + \Delta). \qquad (2)$$

Auf andere Art ausgedrückt: Diejenige Temperaturerhöhung Δ des Lösungsmittels, welche die gleiche Reibungsverminderung erzeugt wie die Auflösung von so und so viel Gramm einer Verbindung in demselben, ist: 1. gleich der Gefrierpunktserniedrigung, welche letztere bewirken, 2. unabhängig von der Temperatur innerhalb der Variationsgrenzen von ϑ in Gleichung (1).

Laut Gleichung (1) und (2) muss

$$\eta - \eta_\Delta = f(\vartheta) - f(\vartheta + \Delta) \qquad (3)$$

sein. Es ist $\eta - \eta_\Delta$ experimentell bestimmbar, Δ für die Salzlösungen bekannt[2]) und mit Hilfe einer Formel $\eta = a + b\vartheta + c\vartheta^2 + d\vartheta^3 + \cdots$ wurde η als Funktion von ϑ dargestellt.

Waren Gleichung (1) und (2) gültig, so mussten gefundene und berechnete Differenz $\eta - \eta_\Delta$ übereinstimmen. Es ergab sich aber, dass letztere, namentlich bei niederen Temperaturen, fast stets erheblich

---

[1]) Wien. akad. Ber. BCIII, Abtlg. IIa, 245.

[2]) Jäger untersuchte solche Salze, welche die Reibung des Wassers bei bestimmten Temperaturen vermindern.

grösser als der thatsächlich beobachtete Unterschied ausfiel und erst bei steigenden Wärmegraden Annäherung der Versuchswerte an die theoretisch ermittelten, resp. Übereinstimmung stattfand. Über die Erklärung dieser Abweichungen s. Jäger l. c.

Ist Δ unbekannt, so lässt es sich doch in bestimmten Fällen mehr oder weniger genau ermitteln.

Es sei irgend ein ϑ in Gleichung (1), etwa ϑ_1 gleich einem $\vartheta + \Delta$ in Gleichung (2), etwa $\vartheta_2 + \Delta$, so dass:

$$\Delta = \vartheta_1 - \vartheta_2. \qquad (1a)$$

Zugleich ist nach genannten Formeln das ϑ_1 entsprechende η_{ϑ_1} gleich dem zu $\vartheta_2 + \Delta$ gehörigen $\eta_{\Delta\vartheta_2}$. Sind also eine Reihe von η- und η_Δ-Beträgen nebst zugehörigen Wärmegraden bekannt, so lassen sich durch Interpolation die Temperaturen ermitteln, bei welchen zu irgend einem η_Δ ein gleiches η besteht. Die Differenz des zu η und des zu η_Δ gehörigen ϑ liefert dann Δ nach Gleichung (1a).

Ergiebt diese einfache Berechnungsmethode (welche um so genauer sein wird, je kleiner die Temperaturintervalle sind, welche zwischen den Gliedern einer Reihe gegebener η- und η_Δ-Werte bestehen) ein positives, von der Temperatur unabhängiges Δ, so ist damit sicher bewiesen, dass innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles für das fragliche Lösungsmittel und die entsprechende Lösung Gleichungen von der Form (1) und (2) bestehen, nur dass das, wie beschrieben, berechnete Δ in Gleichung (2) wohl eine Konstante vorstellt, welche aber nicht mit der Gefrierpunktserniedrigung identisch zu sein braucht.

In folgendem sollen hauptsächlich Gemische oder Lösungen organischer Substanzen, namentlich solcher untersucht werden, deren Komponenten voneinander sehr abweichende Reibung besitzen, und zwar auf das Bestehen genannter Gleichungen hin durch Ermittlung von Δ.

Was zunächst die wässerigen Solutionen organischer Körper betrifft, so vermehren sie durchschnittlich die Zähigkeit des Wassers, mögen daher hier ausser Betracht bleiben. So die Alkohole und organischen Säuren (Poiseuille, Graham[1]), Traube[2]), Pagliani und Batelli[3]), Wijkander[4]) u. s. f.), ferner die Salze der letzteren (Reyher[5]), Lauenstein[6])).

---

[1]) Phil. Trans. (1861) und Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, 90.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871.

[3]) Atti della R. Accademia delle Scienze dei Torino **20** (1885).

[4]) Wied. Ann. Beibl. **3**, 8. An Stelle der Abhandl. (Lunds physiogr. Sällsk. Jubelskrift 22ff. 1878) war nur dieses Referat zugänglich.

[5]) Diese Zeitschr. **2**, 744. [6]) Diese Zeitschr. **2**, 417.

Aber auch eine grössere Zahl anderer organischer Substanzen schliessen sich nach Arrhenius[1]) hier an.

Homogene Gemische von organischen, sogenannten indifferenten Körpern bieten dagegen zum Teil ein anderes Bild. Hier sei die Abhandlung von Aug. Wijkander[2]) erwähnt.

Folgende Tabelle enthält die von ihm gefundenen Reibungswerte der Komponenten derjenigen seiner Gemische, die für unseren Zweck verwendbar erscheinen. Sie sind, um Nullen zu vermeiden, mit 10^5 multipliziert worden, ebenso wie alle folgenden.

1.	Chloroform	η = 617 (12°)	513 (30°)
	Äther	„ = 278 „	233 „
2.	Alkohol	„ = 1482 „	715 (50°)
	Benzin	„ = 739 „	432 „
3.	Alkohol	„ = 1482 „	1034 (30°)
	Äther	„ = 278 „	233 „ [3])
4.	Anilin	„ = 6023 „	1555 (60°)
	Benzin	„ = 739 „	389 „

Setzt man bei jedem Paar zu der zuerst genannten Flüssigkeit die zweite, so wird das η der ersten jedesmal erniedrigt, und zwar soweit die von Wijkander benutzten Temperatur- und Konzentrationsintervalle reichen.

Innerhalb dieser Grenzen wird aber das nach beschriebener Art berechnete Δ erst dann für irgend ein Paar nahe unabhängig von der Temperatur, wenn die Differenz zwischen den zwei Reibungskoëffizienten eines Paares genügend gross wird, d. h. bei Nr. 3 und 4.

Bei Alkohol und Äther, wo das Verhältnis der zwei Reibungskoëffizienten grösser als 4 : 1 ist (während es bei Chloroform-Äther wenig über 2 : 1 hinauskommt), wird Δ schon sehr nahe konstant.

Tabelle 1.

η Alkohol	η_Δ Alkohol-Äther ($^3/_4$, $^1/_4$ = 100 : 33·33)	Δ
1034 (30°)	977 (10°)	23·2°
856 (40°)	896 (15°)	22·75°
715 (50°)	824 (20°)	22·27°
	761 (25°)	21·74°

[1]) Diese Zeitschr. 1, 295.

[2]) l. c.

[3]) Nach Arrhenius, l. c. 298, wird die Reibung des Äthylalkohols durch zugesetzte kleine Mengen von Methylalkohol oder Aceton erniedrigt.

Anilin zeigt noch bei 60° die vierfache Zähigkeit des Benzins, demnach ergiebt sich auch für Anilin-Benzin ähnliche Konstanz von Δ wie bei Alkohol-Äther.

Tabelle 2.

η Anilin	η_Δ Anilin-Benzin ($^4/_5$, $^1/_5$) = 100 : 25	Δ
4467 (20°)	3465 (12°)	16·15°
3238 (30°)	2706 (20°)	16·75°
2450 (40°)	2076 (30°)	17·1 °
1925 (50°)	1646 (40°)	17·54°
1555 (60°)		

Nach G. Ampola und C. Rimatori[1]) beträgt die experimentell gefundene molekulare Erniedrigung des Gefrierpunktes in Anilin = 58·67°. Demnach würde sich, wenn ($^4/_5$, $^1/_5$) ein Gewichtsverhältnis in der Arbeit Wijkanders bedeutet (worüber das citierte Referat im ungewissen lässt), das Sinken des Erstarrungspunktes einer 25prozentigen Lösung zu etwa 18·8° berechnen, ein Wert, der den in Tab. 2 stehenden Δ-Beträgen nahe kommt[2]). Ob dies aber auch für andere Konzentrationen des Benzols in Anilin gilt, bleibt noch zu untersuchen.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von C. E. Linebarger[3]) untersucht ebenfalls die Zähigkeit homogener Gemische organischer Substanzen, aber nur bei 25°. Bei dreien derselben: Nitrobenzol, Benzol und Nitrobenzol, Äthylacetat ist das Zähigkeitsverhältnis der Komponenten grösser als 4 : 1. Berechnet man Δ im ersteren Falle für 16·81 g Benzol, im zweiten für 32·40 g Äthylacetat auf 100 g Nitrobenzol, indem man für letzteres die Pribram-Handlschen Werte[4]) in Dynen pro Quadratcentimeter umwandelt (mit Hilfe von $\eta = 17{\cdot}78$ für Wasser nach Rodgers und Thorpe)[5]), so ergeben sich (wohl nur für die betr. Konzentrationen gültig) Δ-Beträge, welche, umgerechnet auf molekulare Mengen, gelöst in 100 g Nitrobenzol, sehr nahe mit der für letzteres bekannten, molekularen Gefrierpunktsdepression übereinstimmen. Für Benzol-Äther (Zähigkeitsverhältnis grösser als 2 : 1) scheint dies nicht mehr der Fall zu sein.

Mit Glycerin als Lösungsmittel lässt sich indessen das Verhältnis der Partialreibungen weit über 4 : 1 hinaus vergrössern.

[1]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 35—51. 28/1 (20/9, 1896).

[2]) Er wird kleiner, wenn ($^4/_5$, $^1/_5$) sich auf Volum, nicht Gewichtsteile bezieht, da alsdann weniger als 25 g Benzol auf 100 g Anilin vorhanden waren.

[3]) Sill. Amer. Journ. of Science (4) **2**, 331 (1896).

[4]) Wiener akadem. Ber. **78**, II. Abtlg. 159 (1878).

[5]) Phil. Trans. **185**, 522 (1894).

Solutionen von Glycerin in Wasser sind von O. E. Meyer[1]), wasserhaltiges Glycerin ist dagegen von Schöttner[2]), Barus[3]), Colson[4]), Brodmann[5]) und Jones[6]) untersucht worden. Demnach erhöht wenig Glycerin zu viel Wasser gesetzt dessen Reibung (s. auch Arrhenius l. c.), im umgekehrten Fall verringert sich die Zähigkeit des Glycerins. — Für die vorliegenden Zwecke sind die Untersuchungen Brodmanns vielleicht am besten geeignet.

Brodmann hat Glycerin von 5·9%, 7·3%, 11·6% und 17·6% Wassergehalt (bezogen auf 100 Teile Lösung) untersucht. Betrachten wir das 7·3 prozentige Glycerin als eine Lösung von 1·4% Wasser in 5·9% Glycerin, letzteres also als Lösungsmittel, so lässt sich in ganz gleicher Art wie auf den vorhergehenden Seiten Δ durch Interpolation finden. Es ist daher in folgendem ϑ stets auf das (der Raumersparnis wegen fortgelassene) η_Δ der Lösung bezogen, welchem das (ebenfalls nicht mit angeführte) η des Solvens gleich wird bei $\vartheta + \Delta$.

Tabelle 3.

ϑ	13·79°	14·75°	15·98°	16·08°	16·97°	17·24°	18·30°	18·43°
Δ	4·18	4·11	4·20	4·21	4·56	4·35	4·48	4·39
δ	− 0·195	− 0·265	− 0·175	− 0·165	+ 0·185	− 0·025	+ 0·105	+ 0·015
ϑ	18·47	20·12	21·49	21·52	22·50	22·55	24·60	
Δ	4·47	4·58	4·46	4·41	4·29	4·43	4·50	
δ	+ 0·105	+ 0·215	+ 0·085	+ 0·035	− 0·085	+ 0·055	+ 0·125	

Die Abweichungen ($= \delta$) vom Mittelwert der $\Delta = 4{\cdot}375$ betragen nur ganz vereinzelt mehr als 6% der Höhe desselben, meist weit weniger, und sind mit steigender Temperatur überwiegend positiv[7]). —

[1]) Pogg. Ann. **113**, 410.
[2]) Wiener akad. Ber. **77**, II. Abtlg. 682 (1878).
[3]) Phil. Mag. (5) **29**, 340 (1890). [4]) Compt. rend. **113**, 740 (1891).
[5]) Wied. Ann. (N. F.) **48**, 188. [6]) Phil. Mag. (5) **37**, 451 (1894).
[7]) Zum Vergleich seien die Δ für die (den Forderungen von Gleichung (1) und (2) noch mit am besten entsprechende) 8·419%ige Jodkaliumlösung in der Jägerschen Abhandlung berechnet. Die relativen Beträge für die η des Wassers sind den Werten einer dort gegebenen Interpolationsformel entnommen, welche auch Jäger zur Berechnung von $\eta - \eta_\Delta$ benutzte. Folgende, ohne weiteres verständliche Tabelle lehrt, dass bedeutenden Differenzen, zwischen $\eta - \eta_\Delta$ gef. und $\eta - \eta_\Delta$ berechnet, auch starke Abweichungen der Δ von der angeführten Gefrierpunktserniedrigung 2·000° entsprechen.

Tabelle 4.

ϑ	5°	10	15	20	25	30	40	50
Δ	2·38°	1·98	1·33	1·04	1·30	1·47	1·93	− 0·16
$\eta - \eta_\Delta$ beob.	35·2	24·8	15·3	10·2	11·6	7·3	2·5	− 0·9
$\eta - \eta_\Delta$ ber.	34·5	28·7	23·4	18·3	13·7	9·8	2·5	− 3·0

Fasst man das 7·3% ige Glycerin als Lösungsmittel gegenüber dem 11·6% igen auf, so ist das Resultat das gleiche, Δ schwankt zwischen 10·25 und 10·77 Einheiten.

Brodmann hat ferner für Glycerin mit 5·9% Wasser η als Funktion von ϑ gegeben. Betrachtet man Glycerin von 7·3%, 11·6% und 17·6% Wasser als Lösungen von 1·4%, 5·7% und 11·7% in 5·9% igem Glycerin, so würde nach Brodmann und gemäss Gleichung (2) S. 329 für dieselben gelten:

$$\eta_\Delta = 0{\cdot}51798\,\frac{452-(\vartheta+\Delta)}{\vartheta+\Delta} \div 0{\cdot}035830\,[150 \div (\vartheta+\Delta)]. \qquad (4)$$

Daraus ergiebt sich:

$$\Delta = \tfrac{1}{2}\left[a \pm \sqrt{a^2 - 26137{\cdot}2}\right] \div \vartheta, \qquad (5)$$

in welcher Gleichung $a = (0{\cdot}03583)^{-1}\,\eta_\Delta + 164{\cdot}46$.

In der folgenden Tabelle sind die Werte von Δ nach Gleichung (5) berechnet.

Tabelle 5.

Glycerin + 7·3% Wasser (5·9% + 1·4%).

ϑ	13·79°	14·75	15·98	16·08	16·97	17·24	18·30	18·43	18·47	20·12
Δ	4·11°	3·93	4·02	4·03	4·48	4·26	4·51	4·42	4·51	4·68
ϑ	21·49°	21·52	22·50	22·55	24·60	27·56	29·83	29·95		
Δ	4·49°	4·88	4·43	4·58	4·50	4·55	4·39	4·41		

Tabelle 6.

Glycerin + 11·6% Wasser (5·9% + 5·7%).

ϑ	13·54°	14·74	14·76	15·96	17·39	18·51	19·68	19·70	19·93	22·37
Δ	14·74	15·15	15·21	14·71	14·83	14·67	15·18	15·00	14·86	14·73
ϑ	23·28°	24·70	24·62	25·78	25·82					
Δ	15·02	14·64	14·46	14·14	14·34					

Tabelle 7.

Glycerin + 17·6% Wasser (5·9% + 11·7%).

ϑ	15·58°	15·59	17·00	17·00	17·84	17·85	18·97	18·76	19·87	19·88
Δ	25·97°	25·90	25·74	25·77	25·72	25·63	25·27	25·44	25·20	25·13
ϑ	22·17°	22·23	24·40	24·42	25·72	25·72				
Δ	24·49	24·48	23·63	23·66	23·14	23·20				

Wie man sieht, stellt Δ sich bei 7·3% von $\vartheta = 16{\cdot}97°$ ab, sowie bei 11·6% als merklich konstant heraus. Ob es aber mit der Gefrierpunktsdepression, hervorgebracht durch 1·4 bez. 5·7% Wasser in Glycerin + 5·9% Wasser identisch ist, wie es die Jägersche Theorie verlangen würde, bleibt noch zu untersuchen, und ist in folgendem auf die Erörterung dieser Frage verzichtet.

Für 7·3% Wasser im Glycerin gilt also in gewissem Sinne $\eta_\Delta = f(\vartheta + \Delta)$. Ist aber für diese Lösung $\eta = \varphi(\vartheta)$ nach Brodmann bekannt, so könnte man für Glycerin + 5·9% Wasser $\eta_\Delta = \varphi(\vartheta - \Delta)$ setzen, indem nach Jäger $-\Delta$ gleich der durch Fortnahme von 1·4% Wasser aus Glycerin + 7·3% Wasser entstehenden Gefrierpunktserhöhung sein würde. Wie leicht ersichtlich, sollte das errechnete $-\Delta$ mit Ausnahme des Vorzeichens gleich dem Δ der ersten Abteilung von Tabelle 5 ausfallen. Wie Tabelle 6 zeigt, ist dies allerdings erst von 17·58° ab innerhalb der mutmasslichen Fehlergrenzen der Fall. Aus Brodmanns Abhandlung folgt:

Es ist

$$\Delta = \tfrac{1}{2}\left[a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 27524{\cdot}6}\right] \div \vartheta.$$

$$a_1 = (0{\cdot}02288)^{-1}\,\eta_{5{\cdot}9\%} + 165{\cdot}22.$$

Tabelle 8.

Glycerin + 5·9% Wasser.

ϑ	14·58°	16·40	17·58	18·39	21·03	22·76	23·60	24·60	25·44	26·90	30·20
Δ	−3·42°	−3·85	−3·91	−4·13	−4·34	−4·36	−4·39	−4·38	−4·53	−4·38	−4·48

Ziel der Untersuchung.

Speziell für Glycerin ergeben sich folgende, allgemeinere Betrachtungen. — Gesetzt, es sei für ein Glycerin mit u% Wasser $\eta_u = f(\vartheta)$ (6) bekannt. Enthält ein anderes Glycerin y% Wasser, und ist dessen Zähigkeit, wegen $y < u$, so gross, dass es sich erst nach nach weiterer Auflösung von x% einer andern Substanz (welche die Reibung des fraglichen Glycerins gleichfalls erniedrigt) untersuchen lässt, so dürfte nach vorher Erörtertem folgendes zu vermuten sein. Für das y%ige Glycerin würde $\eta_{\Delta y} = f(\vartheta - \Delta_{u-y})$[1]), für das $(y+x)$%ige aber gelten:

$$\eta_{\Delta z} = f(\vartheta - \Delta_{u-y} + \Delta_x) = f(\vartheta \pm \Delta_z). \qquad (7)$$

Nimmt man für das u%ige Glycerin das 5·9%ige, von Brodmann untersuchte, so tritt dessen Gleichung für dasselbe an Stelle von (6), s. oben mit $\eta_{5.9}$ für η_u, und (7) wandelt sich in (4) S. 334 um, nur dass in (4) $\pm \Delta_z$ für Δ und $\eta_{\Delta z}$ für η_Δ zu schreiben sind. Nach den gleichen Substitutionen in (5) sei diese in folgendem zur Berechnung von Δ_z (aus experimentell zu bestimmenden $\eta_{\Delta z}$-Werten) dienende Formel mit (5b) bezeichnet.

[1]) Für $-\Delta_{u-y}$ der Entfernung von $(u-y)$% Wasser aus u%igem Glycerin entsprechend kann natürlich auch $-\Delta_u + \Delta_y$ gesetzt werden, welches vorherige Fortnahme von u% aus u%igem Glycerin und darauf folgende Zugabe von y% anzeigt.

Die Differenz zweier nach (7) resp. (5b) ermittelten Δ_z-Werte (entsprechend zwei zugehörigen Lösungen von x_m% und x_n% Substanz in demselben y% Wasser haltenden Glycerin) ist offenbar nach (7) dem Unterschied $\Delta_{xm} - \Delta_{xn}$ gleich. Indem man die konzentriertere der soeben erwähnten zwei Solutionen als Lösung der Gehaltsdifferenz zwischen beiden in der schwächeren auffasst, liesse sich $\Delta_{zm} - \Delta_{zn}$ d. h. $\Delta_{xm} - \Delta_{xn}$, wie bereits S. 331 und an wässerigen Glycerinen gezeigt wurde, auch durch Interpolation zwischen einer Reihe einzelner $\eta_{\Delta zm}$ und $\eta_{\Delta zn}$-Werte finden.

Gilt (7), so war Übereinstimmung der mit Hilfe von (5b) oder durch Interpolation ermittelten $\Delta_{zm} - \Delta_{zn}$-Werte, sowie Unabhängigkeit derselben von der Temperatur zu erwarten. Eine Untersuchung, ob und in welchem Grade dies zutreffe, erschien von Interesse.

Methode der Untersuchung.

Zur Ermittelung der Δ_z, resp. ihrer Differenzen für Lösungen einiger organischen Substanzen in Glycerin, welche die Reibung des letzteren (zufolge spezieller Versuche) erniedrigten, wurden für jede Substanz mindestens zwei Konzentrationen mit Glycerin von möglichst demselben unter 5·9% betragenden Wassergehalt bereitet. Hierauf bestimmte man die Reibung aller dieser Lösungen (daneben einiger wässeriger Glycerine) für eine Reihe von Wärmegraden. Die so erhaltenen $\eta_{\Delta z}$-Werte lieferten durch Interpolation die Differenzen der entsprechenden Δ_z-Beträge und nach (5b) diese selbst.

Ein Fehler in der Bestimmung von a (Gleichung 5b) führt um so grössere Abweichungen im Wert von Δ_z herbei, je mehr die Durchflusszeit abnimmt. Beträgt das Produkt $\eta_{\Delta z} . 0{\cdot}03583^{-1}$ in (5b) wie in den folgenden Versuchen, im allgemeinen 2—300 Einheiten, so ergiebt sich Δ_z auf Bruchteile von Graden genau, selbst wenn $\eta_{\Delta z}$ um $\pm 0{\cdot}03$ Einheiten differiert. Wird daher Δ_z hinreichend gross gemacht, d. h. werden sehr verschieden konzentrierte Lösungen untersucht, so genügt eine mässige Genauigkeit des Betrages von $\eta_{\Delta z}$, um Δ_z bis auf 1—2% seines Wertes und weniger richtig zu erhalten. Aus diesem Grund erschien das folgende Verfahren noch zulässig.

Experimentelle Ausführung.

Zur Ermittelung der Durchflusszeit diente der von Ostwald[1]) angegebene, von Arrhenius (l. c.) benutzte, später noch verbesserte Ap-

[1]) Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 550. — Lauenstein, l. c. **9**, 418.

parat. Es handelte sich hier um nicht zu starke Beimischungen zu konzentriertestem Glycerin, und Schöttner (l. c.) hat für ein solches, welches seiner Dichte nach zu urteilen noch Wasser enthielt (lt. Lenz, Tabellen, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., **19**, 302), die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes noch für Rohrlängen unter 3 cm und Halbmesser über 0·09 cm nachzuweisen gesucht, während bekanntlich Poiseuille[1]) für Wasser z. B. bedeutend engere Grenzen jener Gültigkeit fand. Doch genügt für das folgende die Übereinstimmung der von Schöttner mit Röhren von den angegebenen Dimensionen erhaltenen η-Werte, um unbedenklich für die konzentrierten Glycerinlösungen Apparate von z. B. 0·00474 cm² Durchschnittsfläche und rund 10 cm Kapillarlänge bei 0·4416 cm³ Kugelvolum[2]) verwenden zu können. Um so mehr, da die kürzesten Durchflusszeiten mit einem den Poiseuilleschen Forderungen entsprechenden Instrument kontrolliert wurden und auch die erhaltenen Resultate, soweit dies zu beurteilen möglich war, mit denen von Brodmann (l. c.) mittels sehr langer und enger Kapillare erhaltenen harmonierten (s. Tabelle 17, S. 348).

Um $\Delta_{zm} - \Delta_{zn}$ durch Interpolation zu ermitteln, diente direkt das Produkt aus spezifischem Gewicht und Durchflusszeit $= s.t.$ Letzteres konnte auch für die weiteren Röhren an Stelle von $\eta_{\Delta z}$ zur Prüfung von Gleichung (7) benutzt werden, da bekanntlich irgend ein η, z. B. $\eta_1 = s_1 . t_1 /$ konst. Auf Grund der Fehlertaxation S. 336 genügte zur Feststellung dieser von der Röhre abhängigen Konstante die Ermittelung von η_1 für ein hinreichend verdünntes Glycerin, $s_1 = 1{\cdot}1808$ bei $20.3°/4°$ bei eben dieser Temperatur in den zur Kontrolle dienenden und der Durchflusszeit t_1 desselben in den benutzten Apparaten, bei dem gleichen Wärmegrad ($t_1 = 88{\cdot}40$ sec.).

Die zur Beschickung der letzteren dienende Pipette war auf Füllung und Ausfluss unter Druck (vor Wasseranziehung geschützt) geaicht und reicht zweckmässig mit ihrem Stiel bis in die untere Kugel der Apparate.

Wärmebad. Diese waren durch Korke (s. Fig. 1, S. 338) x und y festgehalten, welche in die Öffnungen eines (auf dem ca. $1^1/_2$ Liter fassenden Becherglas A ruhenden) polierten Metalldeckels B passten. Derselbe lag mittels eines eingegipsten Metallringes eben auf A auf. Durch die Öffnungen v, u, z hindurch reichten ein geprüftes, in $^1/_{10}°$ geteiltes Thermometer (mit der Lupe abgelesen), ein Rührer, ein Heber und

[1]) Pogg. Ann. **134**, 431.

[2]) 2·15 cm zwischen den Marken.

ein Trichterrohr bis zum Boden von *A* gehend. Letzteres ruhte auf einer 2·5 cm starken, gedrehten, harthölzernen, gut ausgedörrten und mit glattem Asbestpapier belegten, ebenen Scheibe und war überall bis zu dem Metalldeckel *B* dick und gut anschliessend mit Filz umgeben. Derselbe besass zwei der Mitte von *A* gegenüberliegende, mit ganz dünnen Glasscheiben bedeckte kleinere Öffnungen zum Durchsehen. Das Ganze stand in einem sehr dünnwandigen, die Umhüllung berührenden Becherglas auf fester Unterlage.

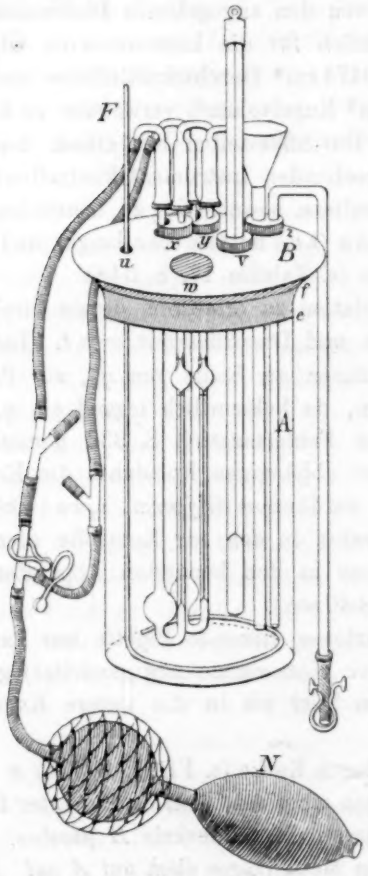


Fig. 1.

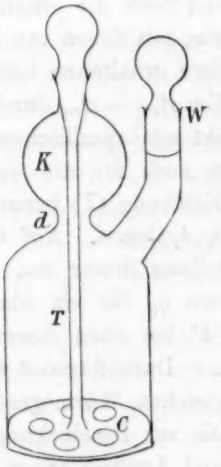


Fig. 2.

Es wurde auf senkrechte Stellung der mit Chlorcalciumröhren versehenen, möglichst zentral in *A* gestellten Apparate geachtet. Alsdann erfolgte als Schutz vor Wärmestrahlung gegen *B* hin die rasche Einführung einer 1—2 cm dicken Schicht geschmolzenen Paraffins auf das

in *A* befindliche Wasser (durch *w* hindurch), dessen obere Schicht zur Vermeidung allzu schneller Erstarrung des Kohlenwasserstoffs zweckmässig heiss ist. Vor Zusatz des letzteren und bis zu demselben reichend umgab den Rührer ein in *B* eingeklemmter, nachher herauszuziehender Kautschukschlauch, das Thermometer (um es beweglich zu erhalten) lose umgebundenes Papier; das erkaltete Paraffin haftete nicht mehr an den Wandungen von *A*[1]).

Wie Fig. 1 in leicht ersichtlicher Weise zeigt, wurden die Lösungen in die Messkugeln gedrückt, nicht gesaugt. Indem die Temperatur des Zimmers im allgemeinen wenig über 10° von derjenigen des Versuchs zu Beginn und Ende desselben[2]), resp. dem genommenen Mittelwert abwich, gelang es im Durchschnitt den Wärmegrad auf weniger als $+0{\cdot}1°$, mindestens aber bis zu dieser Grenze hin genau zu erhalten.

Zur Bestimmung der spezifischen Gewichte diente ein Wärmebad, ähnlich dem eben besprochenen (vergl. Brühls Angaben[3])).

Bereitung der Lösungen. Flüssigkeiten, wie Methylal, Diäthylketon, welche sich in Wasser von Zimmertemperatur relativ reichlich lösen (ca. 1 : 3, resp. ca. 1 : 24), werden nur sehr wenig von gleich kaltem, nahe wasserfreiem Glycerin aufgenommen. Bei vorheriger gelinder Erwärmung derselben lassen sich gemäss der Reihenfolge Äthyl-, Methylalkohol-Wasser diese Substanzen immer bequemer mit Glycerin mischen, ohne dass irgend erhebliche Mengen von Luft- oder Luftblasen in die Lösung gelangen. Bei Aceton glaubte man aber Erwärmung vermeiden zu müssen, wenigstens für einen Teil der damit hergestellten Solutionen. Um unter dieser Bedingung letztere bereiten zu können, wurde das Tab. 1, Fig. 2 gezeichnete Gefäss geblasen und alsdann für alle zu lösenden Körper benutzt. — Man giesst nach der Tarirung, während der Lüftung des beweglichen, eingeschliffenen Stempels *T*, durch den seitlichen, mit luftdichtem Glasstopfen *W* versehenen, weiten Ansatz (0·8 cm Durchmesser) das Glycerin rasch ein (mittels Neigen des ganzen Apparates etwa unter *C*, einer durchlöcherten Scheibe, sitzen gebliebene Luftblasen fortschaffend). Darauf zweite Wägung und Nachfüllung der zu lösenden Substanz, etwa Aceton. Dasselbe betreffend, muss man

[1]) Das beschriebene Wärmebad erschien bequemer als eins mit fliessendem Wasser. Für ein quadratisches, mit Spiegelglasscheiben versehenes, mit 10—20 l Inhalt lässt sich nur schwierig ein Paraffindeckel, noch umständlicher aber ein solcher, gleich gut den Gefässwandungen anschliessender aus ungeschmolzenem Material herstellen.

[2]) Bei dem längsten *t* nur um ca. $\pm 0{\cdot}2°$ differierend.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 162.

nach Verschluss von *W*, *T* besonders andauernd auf- und abwärts bewegen, wobei Spritzen und Eindringen von Luft in die Mischung kaum völlig zu vermeiden sind. Um durch ersteres nichts zu verlieren, wurde die Kugel *K* aufgesetzt, eventuell wäre auch der Hals bei *d* zu verlängern. Wie besondere Versuche an dem benutzten Glycerin lehrten, ist bei hinreichender Menge (30—40 g) desselben ein bedenklicher Einfluss etwaiger Wasseranziehung während des möglichst rasch vollzogenen Mischens nicht zu befürchten. Sobald die aufliegende Schicht des Acetons dem Auge scheinbar verschwunden ist und sich die Flüssigkeit durch Stehen bei geschlossenem *T* und *W* (im Exsikkator) geklärt hat, fährt man mit dem Stempel *T* vorsichtig von der Oberfläche der Solution nach deren Innerem. Zeigten sich dabei keine scharf abgegrenzten Tropfen mehr, so galt dies als Zeichen, dass merkbare Mengen unangegriffenen Acetons nicht mehr vorhanden waren. Zur eventuell möglichsten Wiederentfernung eingedrungener Luft erwies sich als nächstliegendes Mittel Verbindung von *W* mit Chlorcalciumrohr und Luftpumpe, alsdann Evakuation bis zu scheinbarem, schwachem Aufsieden durch entwickeltes Aceton. Das vom Glycerin Aufgenommene ergab sich schliesslich durch dessen Gewichtsvermehrung. — In der Kälte lösen sich Wasser und die schon genannten Alkohole rascher als Aceton. Wegen der grossen Hygroskopizität der Solutionen wurden dieselben, falls nichts anderes angegeben, stets unmittelbar vor dem Gebrauch bereitet.

Beschaffenheit der benutzten Präparate. Das Glycerin war als puriss. crystallis. von Dr. Hobein und Dr. Bender bezogen. Es hinterliessen 15·55 g weniger als 0·0014 g Asche. Das Volumgewicht des ersten Anteils (1·2622 bei 12·5°/4°) sowie der mittels eines Abbeschen Reflektometers gleichzeitig ermittelte Brechungskoëffizient ergaben[2]) ein 97·6 %iges Glycerin, also 2·4 % Wasser. Es betrug der Gehalt für alle benutzten Proben 2·4 und 2·7 %.

Dieselben wurden vor Gebrauch durch Evakuation möglichst von Luft befreit und stets verschlossen über Chlorcalcium aufbewahrt, nach einiger Zeit auch die Wasserbestimmung wiederholt. Aceton, Methyl-, Äthylalkohol waren technische mit puriss. bezeichnete Präparate, ersteres mittels der Bisulfitverbindung gereinigt, von letzteren finden sich die spezifischen Gewichte in den Tabellen.

---

[1]) Zur Wassergehaltsbestimmung stets für genau denselben Wärmegrad ermittelt.

[2]) Nach Lenz, Tabellen, Seite 9.

Die Bestimmung der Durchlaufszeit erfolgte mit Hilfe eines noch $^1/_4$ Sekunde anzeigenden Chronoskops; Zehntel derselben konnten noch geschätzt werden.

Erklärungen zu den Tabellen. In deren Überschrift findet sich die Konzentration der Lösung, für die nicht wässrige auf 100 g des nicht ganz wasserfreien Glycerins bezogen, welches bezüglich seines Gehaltes an reiner Substanz als x %iges bezeichnet ist. In den Vertikalkolumnen sind der Reihe nach ϑ und Δ_z für zwei verschiedene Prozentzahlen (letzteres zum Teil wegen der hygroskopischen Solutionen nur bis zur ersten Dezimale gegeben) sowie die durch Interpolation ermittelte Differenz der Δ_z (unter $\Delta_{int.}$) enthalten. — Ferner stehen unter der Abschlusslinie jeder Tabelle, oder eines Teils derselben das arithmetische Mittel der Δ_z (zwischen den zwei Mitteln ihre Differenz) sowie dasjenige der interpolierten Unterschiede derselben. Es sind dazu die Werte von oder bis zu einem * benutzt und die mit einem Fragezeichen versehenen Beträge ausgeschlossen worden, da bei ihnen Versehen in der Beobachtung vermutet wurden.

Resultate.

Es zeigt zunächst Tab. 11, dass Aceton zu dem benutzten Glycerin gesetzt dessen Durchflusszeit mit wachsender Konzentration der Lösung auch immer stärker, bis unter das Dreifache (bei über 13 % Gehalt) erniedrigt.

Ist in Gleichung (7) (S. 335) Δ_{xn} positiv aber kleiner als Δ_{u-y}, ferner Δ_{xm} positiv und zugleich grösser als Δ_{u-y}, so wird Δ_{zn} negativ, aber Δ_{zm} positiv ausfallen, wie aus Tab. 14 hervorgeht. Es könnte Δ_{xn} nur negativ werden, wenn es einer die Reibung des Glycerins erhöhenden Substanz entspricht, welches in genannter Tabelle nicht der Fall ist, daher die eben gegebene Erklärung für das Auftreten des Minuszeichens bei Δ_{zn} als richtige angenommen werden darf. Vorausgesetzt, dass Gleichung (7) gilt, wie folgendes befürwortet.

Denn bis zu einem bestimmten Wärmegrad aufwärts verändern sich in jeder der Tabellen, welche Δ_z Werte enthalten, diese, sowie die interpolierte Differenz zweier derselben kaum, oder nur langsam, oder die Abweichungen der einzelnen Beträge vom Mittel sind teils positiv, teils negativ, daneben auch unregelmässig verteilt. Dies ist also das Temperaturintervall, für welches Δ_z mehr oder weniger vom Wärmegrad unabhängig erscheint. Da nun innerhalb ähnlicher Temperaturgrenzen Δ_{u-y} nach S. 335 (Tab. 8) wahrscheinlich ebenfalls eine Konstante

im gleichen Sinne vorstellt, so muss dasselbe für Δ_x in Gleichung (7) gelten. Somit bliebe nur noch die Frage zu entscheiden, ob, bei gesonderter Bestimmung von Δ_{u-y}, sowie von Δ_x (durch Lösung der betreffenden Prozente Wasser, bezw. organischer Substanz in ganz wasserfreiem Glycerin) die Summe von Δ_{u-y} und Δ_x gleich wird dem Δ_z einer Solution, in welcher gleichzeitig sich $u-y$ % Wasser neben x % organischer Verbindung befinden.

In jeder Tabelle weicht die interpolierte, mittlere Differenz zweier Δ_z-Werte von der durch Subtraktion der letzteren (d. h. ihrer Mittel) gefundenen nur um 0·1—0·2°, höchstens 0·4° ab. Ausnahmsweise steigt dieser Unterschied auf 0·9° bezw. 0·72° in der oberen und unteren Hälfte von Tab. 10b. Die Zahlen dieser letzteren Abteilung sind, wie auch in Tab. 16b, bei wiederholter Reibungsbestimmung nach 12—24stündigem Stehen in den Apparaten erhalten worden. Die mit + versehenen t entsprechen erneuten Bestimmungen nach weit kürzerer Zeit.

Der Wärmegrad, von welchem an[1]) eine stärkere Abnahme der Δ_z stattfindet, scheint mit wachsender Menge der in Glycerin gelösten Körper niedriger zu liegen. — Selbst nach Brodmann (Tab. 6) ist eine deutliche Verminderung der Δ-Werte für 88·4 %iges, wasserhaltiges Glycerin noch nicht bei 25·82° sichtbar (damit übereinstimmend ist dieselbe für 90·0 %iges, Tab. 10b, erst bei 28·28° erkennbar), während für 82·4 %iges, Tab. 7, die Δ stetig und langsam kleiner werden (für 84·2 %iges, Tab. 10b, schon Abnahme bei 25·40° stattfindet)[2]).

Folgende Zusammenstellung giebt Auskunft betreffend die Übereinstimmung der zu verschiedenen Zeiten mit Lösungen fast gleicher Konzentration erhaltenen Δ_z.

Nr. 1,	Tabelle 15:	12·6 %ige	Solution	von	Methylalkohol	Δ_z =	15·75°	im Mittel
Nr. 2,	„ 16b:	12·5 „	„	„	„	„ =	15·66°	„
Nr. 3,	„ 16a:	6·0 „	„	„	„	„ =	4·50	„
Nr. 4,	„ 16b:	5·8 „	„	„	„	„ =	5·15	(5·38°)

Der Methylalkohol von Nr. 4 hatte schon für Nr. 1—3 gedient und dann längere Zeit gestanden, währenddem sich sein spezifisches Gewicht um ein geringes vermehrte.

---

[1]) Oder das Temperaturintervall innerhalb dessen.

[2]) Die durchweg positiven (ausser denen in Tabelle 14) mit der Konzentration zunehmenden Δ_z-Werte zeigen (ergänzend zu der Reibungsverminderung des Glycerins durch alle in demselben gelösten Substanzen der Tabellen), dass Methyl- und Äthylalkohol, analog Aceton, die Zähigkeit des benutzten Glycerins und zwar mit ihrer wachsenden Menge stärker erniedrigen.

Das für Nr. 4 benutzte Glycerin enthielt ferner 0·3 % Wasser mehr, 0·2 % Methylalkohol weniger als Nr. 3. Bezeichnet man die Nr. 3 und 4 entsprechenden Δ_z als $\Delta_{z.3}$, resp. $\Delta_{z.4}$, so würde nach Gleichung (7) gelten: $\Delta_{x-0.2} - \Delta_{u-(y+0.3)} = \Delta_{z.3} \pm \Delta f = \Delta_{z.4}$.

Nach Tab. 3 und Tab. 16a beträgt:

Für 5·9—7·3 % Wassergehalt im Glycerin der Zuwachs von Δ_u pro 1 % = 3·1° i. M.
„ 6·0—8·3 % Methylalkohol in 97·6 %igem Glycerin der Zuwachs von Δ_x pro 1 % = 1·7° „

Sind diese Werte innerhalb gewisser Grenzen der Wasserkonzentration im Glycerin von dieser nahe unabhängig und betragen proportional jenen Zunahmen für 0·3 % Wasser oder 0·2 % Methylalkohol 0·93°, resp. 0·34°, so ergiebt sich in erster Annäherung $\Delta_{z.3} \pm \Delta f = 4·50° + 0·93° - 0·34° = 5·09°$ als $\Delta_{z.4}$[1]).

Für 97·6prozentiges Glycerin beträgt in Tab. 12a das Mittel der Δ_z einer 5·3prozentigen Acetonlösung 1·51° mehr als dasjenige der Δ_z einer 4·4prozentigen Solution in Tab. 14, also etwa 1·7° mehr für 1 % Zuwachs, während sich ca. 1·5° Zunahme für denselben Zuwachs aus der Differenz der Mittelwerte der Δ_z für 4·4 % und 7·9 % Aceton enthaltendes Glycerin (in Tab. 14) berechnet. Demnach sollte die 8·5prozentige Acetonsolution in Tab. 12a Δ_z mindestens = 5·60° zeigen, während im Mittel 5·06° gefunden wurden.

Einfluss der Hygroskopizität der Lösungen. Die für Tab. 12a benutzten Mischungen wurden nach längerer Aufbewahrung im nur mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Gefäss zu Tab. 13 verwandt, so dass durch die inzwischen eingetretene, vielleicht noch für beide Solutionen verschieden starke Wasseranziehung das Δ_z des 5·3prozentigen Glycerins nur von 1·14° im Mittel auf 1·36° stieg, während das Δ_z des 8·5procentigen von 4·70 auf 6·63 im Mittel anwuchs. Dementsprechend hatte sich das spezifische Gewicht im ersteren Falle kaum verändert[2]).

Nimmt man schliesslich an, dass sich die Δ-Werte von Gleichung (7) in verdünnter Solution wirklich addieren und analog der Gefrierpunktsdepression der Zahl gelöster Molekeln, d. h. der Konzentration c, dividiert durch das Molekulargewicht m proportional seien, man also habe:

$$\Delta_y = k \cdot c_y/m, \quad \Delta_x = k c_x/m_1, \quad \Delta_{u-y} = k(c_u - c_y)/m \text{ u. s. f.}$$

so ergäbe sich für rein wässrige Glycerinsolutionen (falls $y > u$) als-

[1]) Zufolge eines Versehens sind höchstwahrscheinlich die Δ_z der Tab. 16b um ca. 0·1—0·2° zu hoch ausgefallen, wodurch die Übereinstimmung noch besser würde.

[2]) 1·2271 bei 20·2°/4° (Tabelle 12a) gegen 1·2269 bei 20°/4° (Tabelle 13).

dann $\Delta_{(y-u)}/(c_y - c_u) = k/m$. Für zwei Lösungen einer andern Substanz in Glycerin mit geringem, aber demselben Wassergehalt hätte man $\Delta_{xm} - \Delta_{xn}/(c_{xm} - c_{xn}) = k/m_1$. Für eine dritte Substanz würde sich nur m_1 in m_2 umwandeln, für Wasser in m (daneben aber z und x in y) u. s. w.

In der Tab. 17 am Schluss, welche wohl ohne weiteres verständlich ist, und in welcher c auf 100 Gewichtsteile wasserfreies Glycerin umgerechnet wurde, liegt der Versuch vor die Werte von k/m, resp. k (wenn m das normale Molekulargewicht bedeutet) mit Hilfe der eben gegebenen Formeln zu ermitteln. Nach Erörtertem können jene Werte auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen, die k sind nur in grober Annäherung richtig und differieren für ein und dieselbe in Glycerin gelöste Substanz stark untereinander. Die Versuche mit Aceton (Tab. 14 und 12a u. b)[1]) erfordern noch weitere Beobachtungen. Die aus Tab. 10a u. b entnommenen reihen sich genügend zwischen die Ergebnisse aus Brodmanns Versuchen (Tab. 3 u. 5—7) ein, welche mit einer Kapillare von 71·1 cm Länge und 0·03042 cm Radius angestellt wurden.

Auch darf man vermuten, da für ca. 6prozentige Lösungen von Wasser, sowie Methyl- und Äthylalkohol im Glycerin, bei weiterer Zufügung dieser Substanzen (bis zu etwa 8·1 % im ersteren, 8·5 %, bez. 10·6 % im zweiten, resp. dritten Fall) k von gleicher Grössenordnung ausfällt, dass der durch den vermehrten Zusatz bewirkte Zuwachs der Δ_z für die eben genannten Körper dem Zuwachs an gelöster Molekelzahl mindestens genähert proportional sei[2]).

Allgemeineres Resultat. Zufolge dem mehr orientierenden Charakter der ganzen Untersuchung könnte man nur schliessen, dass auf Grund der erwähnten Geltung von Gleichung (7) und zum Teil entsprechend dem S. 329 Gesagten gewisse Forderungen der Jägerschen Theorie bei Lösungen (homogenen Mischungen) aus Glycerin einerseits, Wasser, oder Methyl- oder Äthylalkohol, oder Aceton andererseits bestehend (mit grosser Differenz der Partialreibungen), genauer erfüllt sind als bei den von Jäger untersuchten wässrigen Solutionen von anorganischen Elektrolyten.

---

[1]) In der ersten Vertikalkolonne von Tabelle 17.

[2]) Demnach dürften die erwähnten Substanzen im Verhältnis der Molekulargewichte, in wasserfreiem Glycerin gelöst, gleiche oder nahegleiche Δ_z-Werte liefern.

Tabelle 9.

97·6%iges Glycerin + Äthylalkohol ($s = 0{\cdot}7941$ bei 14·3°/4°).

6·0%ige Lösung.		10·3%ige Lösung.		
ϑ	Δz	ϑ	Δz	$\Delta_{int.}$
21·13°	0·9°?	16·98°	6·3°	5·3
23·89	1·3	22·69	6·9	5·4
25·60	1·5	25·00	7·0	5·6
25·80	1·4	25·60	6·8	5·4
26·20	1·6	27·80	7·0	5·8
27·60	1·4	30·90	6·8	
28	1·5			
30·6	1·4			
33·4	1·1			
34·25	1·5			
	1·41°		6·80°	5·50°
		5·39°		

Tabelle 10a.

Glycerin + Wasser.

93·6% Glycerin.		92·5% Glycerin.		
13·38°	1·4°	16·27°	5·0°	3·7°
16·31	1·3	19·86	5·4	3·9
20·03	1·3	23·53	5·4	3·9
23·67	1·4	27·30	5·7	
27·63	1·5	30·30	5·2	
30·59	1·6			
	1·42°		5·34°	3·83°
		3·92°		

Tabelle 10b.

Glycerin + Wasser.

90·0% Glycerin.		84·2% Glycerin.		
$s = 1{\cdot}2406$ bei 15·6°/4°		$s = 1{\cdot}2233$ bei 18·2°/4°.		
16·70°	10·7°	17·06	22·8°	12·6°
22·10	10·8	18·52	22·8	12·8
24·32	10·8	18·54	22·8†	12·9
26·55	10·1	21·78	22·1	12·7
28·28	10·5*	21·86	22·3*	13·0
31·53	9·9	25·40	21·3	13·3*
		25·56		13·4
		27·14		13·6
		29·75		13·7
		29·95		13·8
	10·58		22·56°	12·88°
		11·98°		
24·50	11·1			12·2
26·05	11·0			12·4
26·70	11·0			12·5
30·10	10·6			12·7
32·89	10·0			12·9
	10·74°		22·56°	12·54°
		11·82°		

Tabelle 11.

97·6%iges Glycerin

		t interpoliert für 21·20°
+ 1·2%	Aceton	2187·5″
5·5	„	1428·1
8·5	„	1062·8
13·4	„	603·8

Tabelle 12b.

13·3%ige Lösung.

16·45°	10·4°
17·44	10·8
17·70	10·6
	10·60°

Tabelle 12a.

97·6%iges Glycerin + Aceton.

5·3%ige Lösung.		8·5%ige Lösung.		
ϑ	Δz	ϑ	Δz	Δ interp.
20·00°	1·3°	18·62°	4·9°	3·8°
21·72	1·1	19·74	5·0	3·9
22·58	1·1	20·10	5·4	
22·76	1·1	20·84	5·2	
24·2	1·1	21·26	5·2	
		21·96	4·9	
		22·18	4·8	
	1·14°		5·06°	3·85°
		3·92°		

Tabelle 13.

97·6%iges Glycerin + Aceton.

5·3%ige Lösung.		8·5%ige Lösung.		
18·74°	1·1	18·55°	7·0°	5·7°
22·32	1·5	22·61	8·4?	
22·60	1·5	27·08	6·7	5·6
26·85	1·5	29·85	6·7	
27·25	1·5	33·29	6·1	
29·70	1·5			
30·50	1·1			
33·10	1·2			
33·49	1·3			
	1·36°		6·63°	5·65°
		5·27°		

Tabelle 14.

97·6%iges Glycerin + Aceton.

4·4%ige Lösung.		7·9%ige Lösung.		
20·30°	— 0·2°	15·00°	4·9°	
21·48	— 0·3*	16·60	4·7	5·1°
24·49	— 0·3	18·30	4·6	5·1
26·07	— 0·4	20·75	4·7	5·1
28·51	— 0·4	22·95	4·5	5·0
30·93	— 0·4	24·10	4·9	5·4
32·10	— 0·4	25·33	4·6	5·0
		26·80	4·8	5·3
		27·75	4·8	
		29·50	4·5*	
		33·10	4·1	
	— 037°		4·70°	5·14°
		5·07°		

Tabelle 15.

97·6%iges Glycerin + Methylalkohol ($s = 0{\cdot}7972$ bei 13°/4°).

[1])

12·6%ige Lösung.

ϑ	Δz	ϑ	Δz	$\Delta_{\text{interp.}}$
20·08°	10·8°	20·05°	15·5°	4·8°
24·73	10·7	24·03	16·0*	
24·93	10·8	28·55	14·4	
28·33	10·2			
28·65	10·2			
			15·75°	

Tabelle 16a.

97·6%iges Glycerin + Methylalkohol ($s = 0{\cdot}7970$ bei 14·3°/4°).

6%ige Lösung. $s = 1{\cdot}2258$ bei 16·2°/4°

8·2%ige Lösung. $s = 1{\cdot}2142$ bei 16·2°/4°

19·75°	4·5°	19·75°	8·5°	3·9°
19·8	4·6	22·20	8·6	4·2
22·25	4·4	23·80	8·5	4·2
23·75	4·6	25·10	8·3	4·1
23·85	4·7	27.50	8·3	4·3
25·15	4·5	30·00	8·2	4·4
27·65	4·4			
30·2	4·3*			
32·2	4·0			
35	3·9			
	4·50°		8·40°	4·18°
		3·90°		

Tabelle 16b.

97·3%iges Glycerin + Methylalkohol ($s = 0{\cdot}7983$ bei 13·28°/4°).

5·8%ige Lösung. $s = 1{\cdot}2248$ bei 19·02°/4°.

12·5%ige Lösung. $s = 1{\cdot}1925$ bei 18·27°/4°.

24·36°	5·4°	17·03°	15·7°†	10·1°
26·83	5·7	18·49	15·7	10·3
28·24	5·4	18·54	15·9†	10·6
28·78	5·3	21·82	15·7	10·9
31·55	5·1*	25·45	15·3*	11·3*
34·35	4·7	27·22	15·0	11·4
		29·80		11·1
		32·15		10·9
		34·17		10·9
	5·38°		15·66°	10·64°
		10·28°		
24·52°	5·1°			10·6°
26·12	5·2			10·6
26·99	5·2			10·9
30·12	5·1*			10·9
32·90	4·8			11·3
	5·15°		15·66°	10·86°
		10·51°		

[1]) Die Werte für die Gehaltsbestimmung gingen durch Zufall verloren.

Tabelle 17.

Glycerin und Wasser.

Tabelle	c_y	c_u	$c_y - c_u$	$\Delta_y - \Delta_u$ aus den Mittelwerten	k/m	k
10a	6·8%		0·5%	1·42 °	2·8	50·4
3 (5)	7·9		1·6	4·375 (4·506)[1]	2·8 (2·7)	50·4 (48·6)
10a	8·1		1·8	5·34	3·0	54
10b	11·1	6·3%	4·8	10·58 (10·74)	2·2 (2·2)	
6	13·1		6·8	14·895[2]	2·2	
10b	18·7		12·4	22·56	1·8	
7	21·4		15·1	25·680[3]	1·7	
10a	8·1	6·8	1·3	3·92 (3·83)	3·0 (3·0)	54 (54)

97·6%iges Glycerin und Methylalkohol.

Tabelle	c_{xm}	c_{xn}	$c_{xm} - c_{xn}$	$\Delta_{xm} - \Delta_{xn}$ ($= \Delta_{zm} - \Delta_{zn}$) aus den Mittelwerten	k/m	k
16a	8·5%	6·2%	2·3	3·90° (4·18°)	1·7 (1·8)	54·4 (57·6)
16b[4]	12·9	6·0	6·9	10·28 (10·64)	1·5 (1·5)	48 (48)
				10·51 (10·86)	1·5 (1·6)	48 (51·6)

97·6%iges Glycerin und Äthylalkohol.

9	10·6	6·2	4·4	5·39 (5·50)	1·2 (1·3)	55·2 (59·8)

97·6%iges Glycerin und Aceton.

14	8·1	4·5	3·6	5·07 (5·14)	1·4 (1·4)	81·2? (81·2?)
12a	8·7	5·4	3·3	3·92 (3·85)	1·2 (1·2)	69·6? (69·6?)
12b	13·6	5·4	8·2	9·46	1·2	

[1]) Mittel von 16·97° an berechnet. [2]) Mittel bis 24·70° berechnet.
[3]) Mittel bis 18·76° berechnet. [4]) 97·3%iges Glycerin.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Universität Zürich.

Die chemische Wirkung des Lichtes.

Von

J. Gibson.

(Mit 1 Figur im Text.)

Eine Hauptschwierigkeit im Studium der chemischen Wirkung des Lichtes liegt in ihrer Mannigfaltigkeit, denn sie äussert sich nicht nur in Umwandlungen einfacher Art, sondern in den unzählbaren komplexen Erscheinungen des Pflanzenlebens und der Photographie. Diese Schwierigkeit wird erhöht, indem die durch die Lichtwellen umgewandelte Substanzmenge in beschränkter Zeit sehr klein ist. Diesem letzten Umstande muss man es wohl hauptsächlich zuschreiben, dass wir immer noch die so häufig beobachtete photochemische Zersetzung der Silberhaloïden in diesem wesentlichen Charakter nicht zu erkennen vermögen.

Wiederholte Versuche sind gemacht worden, gewisse chemische Wirkungen des Lichtes, insbesondere Oxydation und Reduktion, mit grösserer oder kleinerer Wellenlänge in Beziehung zu bringen, aber alle Versuche endeten immer in Selbstwiderlegung(1)(2).

Lassen sich nun die verschiedensten photo-chemischen Wirkungen durch irgend ein bestimmtes Etwas charakterisieren, so muss dieses in den einfachsten sowohl, als in den kompliziertesten Fällen vorhanden sein und sollte die Behandlung jener deshalb eher zu definitiven Schlussfolgerungen führen.

Ein zugleich einfacher und merkwürdiger Fall der photo-chemischen Wirkung ist die Erzeugung einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit in dem krystallinischen Selenium.

Gewöhnlicher krystallinischer Schwefel zeigt ein ähnliches Verhalten, obgleich in viel geringerem Masse(3). Die ultravioletten(4) und auch die von Röntgen entdeckten X-Strahlen machen die Luft leitfähig.

In diesen Fällen ist die Veränderung eine vorübergehende.

Der gelbe Phosphor verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes in die rote Modifikation, welche eine deutlich grössere Leitfähigkeit besitzt. Unter demselben Einflusse wird das rote amorphe, nicht leitende Selenium schwarz, krystallinisch und leitfähig, und das rote kry-

stallinische nichtleitende Quecksibersulfid schwarz amorph, aber wiederum leitfähig(5)(6). Die Veränderung in diesen letzten Fällen ist eine permanente. In jedem Falle erhalten also die oben erwähnten Körper unter dem Einflusse des Lichtes erhöhte elektrische Leitfähigkeit.

Verbindung elementarer Körper.

Es ist, streng genommen, zweifelhaft, ob Beispiele dieser Art photochemischer Wirkung überhaupt bekannt sind. Der klassische Fall, woran man natürlich zuerst denkt, ist der eines Gemisches von Wasserstoff und Chlor. Es scheint jedoch, dass die Gegenwart von Wasser eine wesentliche Bedingung dieser Wirkung des Lichtes ist. Zweifellos ist eine feuchte Mischung gegen den Einfluss des Lichtes viel empfindlicher als eine trockene.

Nach den Untersuchungen von Groves ist flüssige Chlorwasserstoffsäure kein Elektrolyt. In wässeriger Lösung dagegen zeigt diese Verbindung elektrolytische Leitfähigkeit in hohem Grade. —

Reduktion einfacher Verbindungen der Metalle.

Hier ebenfalls lässt es sich bezweifeln, ob, streng genommen, Beispiele der photochemischen Wirkung, welche unter diese Rubrik kommen, sich aufweisen lassen. Silbernitrat, wie gewöhnlich präpariert, wird unter dem Einflusse des Lichtes schwarz, aber das reine von Stas dargestellte Präparat blieb jahrelang vollkommen weiss, obgleich es in einer Flasche von farblosem Glase aufbewahrt wurde. Dass die Lichtempfindlichkeit der Silberverbindungen durch Vermischung gewisser fremder Körper sehr erhöht wird, ist eine wohlbekannte Erscheinung der Photographie.

Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eines Silberhaloïdschichtes unter der Einwirkung des Lichtes wird durch das von Arrhenius erfundene Aktinometer vortrefflich erläutert(7). Es wird behauptet, dass Goldoxyd und Silberoxyd, dem Lichte ausgesetzt, Sauerstoff entwickeln unter Hinterlassung von Rückständen, welche die im hohen Grade leitfähigen Metalle enthalten(8)(9)(10). In ähnlicher Weise soll Quecksilberoxydul durch Licht in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfallen, während Quecksilberchlorür in eine Mischung von Quecksilber und Quecksilberchlorid verwandelt wird.

Oxydation einfacher Verbindungen der Metalle.

Bleioxyd absorbiert unter dem Einflusse des Lichtes Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich allmählich in Bleisuperoxyd(11). Sowohl

Mennige wie Bleisuperoxyd sind verhältnismässig gute Leiter der Elektrizität, und ihre Anwendung in den Akkumulatoren ist damit verbunden. Manganhyperoxyd ist ebenfalls ein Leiter der Elektrizität. Es bildet sich, wenn Manganoxydulhydrat der Luft ausgesetzt wird. Diese Oxydation soll durch rotes Licht beschleunigt, dagegen durch violettes Licht verzögert werden(12). Letztere Behauptung ist aber, wie anerkannt, problematisch, und nach Erwägung der Schwierigkeiten, welche einem Experimentum crucis im Wege stehen, erscheint sie sehr zweifelhaft.

Veränderungen wässeriger Lösungen.

Das Chlorwasser darf wohl als wichtigstes Beispiel dieser Art gelten. Es ist im besten Falle ein sehr schlechter Elektrolyt, aber die daraus durch Lichteinwirkung gebildete Lösung von Salzsäure hat grosse elektrolytische Leitfähigkeit.

Bromwasser zeigt ein ähnliches Verhalten, während die wässerigen Lösungen des Jods, welche sich nur sehr verdünnt darstellen lassen, scheinbar unverändert bleiben. Eine wässerige Lösung des Anhydrids der schwefeligen Säure giebt, dem Lichte ausgesetzt, aber unter Ausschliessung der Luft, Schwefelsäure und freien Schwefel. Hier ist ebenfalls die Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit offenbar(13)(14). Jodwasserstoffgas bleibt vollständig unverändert, solange man es im Dunkeln aufbewahrt, wird aber im Sonnenlichte nach und nach vollständig zersetzt. Bei Ausschliessung von freiem Sauerstoff werden wässerige Lösungen von Jodwasserstoffsäure durch Sonnenlicht nicht zersetzt(15). Trockenes Jodkalium ist licht- und luftbeständig, feuchtes dagegen wird an der Luft und unter dem Einfluss des Lichtes oxydiert:

$$4KJ + 2H_2O + O_2 = 4KOH + 2J_2 \text{(16)}.$$

Hier ist die entstandene Kaliumhydratlösung ein besserer elektrolytischer Leiter als die entsprechende Lösung des Kaliumjodids.

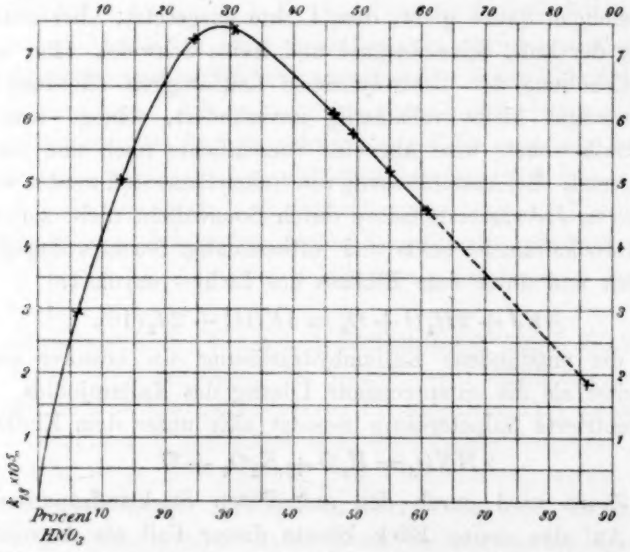
Konzentrierte Salpetersäure zersetzt sich unter dem Einflusse des Lichtes:

$$2HNO_3 = H_2O + N_2O_4 + O.$$

Die Säure wird durch den aufgelösten Stickstoffsuperoxyd gelb gefärbt. Auf den ersten Blick könnte dieser Fall als Ausnahme erscheinen, da ein Elektrolyt hier zerstört wird ohne Bildung eines besseren, aber es muss erinnert werden, dass die elektrolytische Leitfähigkeit der Salpetersäure bei der Verdünnung mit Wasser bis zu einem gewissen Maximum zunimmt; bei weiterer Verdünnung nimmt die Leitfähigkeit rasch ab. Nach den Messungen von Kohlrausch und Grotian(17) und ebenfalls von Bouty(18) wird für Salpetersäure ein

Maximum der Leitfähigkeit erreicht, wenn die Lösung bis auf ca. 32 % HNO_3 verdünnt wird.

Nun aber wird die Salpetersäure bei fortschreitender Verdünnung immer weniger empfindlich gegen die Einwirkung des Lichtes, und wenn diese Einwirkung im Zusammenhang mit einer Zunahme der Leitfähigkeit steht, so ist zu erwarten, dass dieselbe aufhören sollte leicht bemerkbar zu sein bei einer Verdünnung, welche kleiner, aber nicht viel kleiner sei als diejenige, welche dem Maximum der Leitfähigkeit entspricht. Die bestimmteste Aussage über diesen Punkt, welche ich bisher gefunden habe, steht im Dictionnaire de Chimie von Wurtz, wonach die Zersetzung der Salpetersäure durch das Licht je schneller verläuft, je konzentrierter die Säure ist, und bei einem spezifischen Gewicht von 1·30 die Salpetersäure nicht mehr durch das Licht gelb gefärbt wird. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·30 enthält ca. 47 % HNO_3, so dass auch in diesem Falle die Regel sich bewährt, wie sich bei Betrachtung der Leitfähigkeitskurve der Salpetersäure leicht ersehen lässt.



Zahlreiche mehr oder weniger komplizierte Fälle liessen sich anführen. Vor der Hand genügt die Citierung folgender Gleichungen, welche massgebenden Werken über Photographie entnommen sind. Jeder, der mit den neuen Theorien der Lösung vertraut ist, wird die Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit, welche durch Einwirkung des Lichtes erfolgt, sogleich daraus ersehen.

$$2FeCl_3 + C_2H_6O = 2FeCl_2 + C_2H_4O + 2HCl$$
$$2FeCl_3 + H_2C_2O_4 = 2FeCl_2 + 2CO_2 + 2HCl$$
$$4HgCl_2 + 2H_2O = 4HgCl + O_2 + 4HCl$$
$$2HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = 2HgCl + 2CO_2 + 2NH_4Cl \quad (19).$$

Die bisher angegebenen Beispiele scheinen zahlreich und verschiedenartig genug, um die Erwartung zu rechtfertigen, dass bei eingehenderen Nachforschungen sich die Regel allgemein bewähren wird. Dieser Gedanke wird ferner unterstützt durch Inbetrachtnahme der Art und Weise, wie die photochemische Empfindlichkeit in besonderen Fällen sich erhöhen oder vermindern lässt.

In der Sprache der Photographie sind die Sensitatoren wesentlich Aufnehmer der Halogenen, aber man muss nicht ausser acht lassen, dass wenigstens ein Teil des aufgenommenen Halogens sich so verbindet, dass Körper gebildet werden, welche die Elektrizität besser leiten als die angewandten Sensitatoren (e. g. *HCl*).

Anderseits die Vermischung mit Körpern, welche die Leitfähigkeit erhöhen, vermindert die Empfindlichkeit des ganzen Systems für die Einwirkung des Lichtes. Zum Beispiel die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser wird durch Zugabe von Salzsäure, Kaliumchlorid, Natriumchlorid u. s. w. sehr verzögert. Die Verzögerung ist am grössten bei Vermischung mit Salzsäure, welche auch der beste elektrolytische Leiter ist(20).

Es wäre übereilt, jetzt schon eine Erklärung für die oben erläuterte Regel andeuten zu wollen. Die fundamentalen Begriffe können nicht besser ausgedrückt werden als in den folgenden Worten von Clark-Maxwell:

„Wir wissen, dass der Äther transversale Schwingungen durch sehr grosse Entfernungen ohne bemerkbaren Energieverlust durch Dissipation fortpflanzt. Ein molekülares Medium könnte fähig sein Schwingungen, ohne viel Zerstreuung der Energie, fortzupflanzen, wenn es sich unter solchen Bedingungen bewegt, dass eine Gruppe von Molekülen, welche einmal nahe zusammen sind, sich während der ganzen Bewegung hindurch einander nahe bleiben; aber wenn die Bewegung solcher Art ist, dass die Gruppen von Molekülen nicht nur eine geringe Änderung ihrer Konfiguration erleiden, sondern gänzlich zersetzt werden, so dass ihre komponierenden Moleküle in neue Typen der Gruppierung übergehen, dann wird, im Übergang von einer Type der Gruppierung zur anderen, die Energie der regelmässigen Schwingungen in diejenige des unregelmässigen Aufruhrs (Agitation), welche wir Wärme nennen, versplittert."

Dieser ausnehmend klaren Darstellung möchte ich nur die Deutung zufügen, dass, wenn Moleküle oder Gruppen von Molekülen auf jene Weise zersetzt werden, immer die unmittelbar auf die Versplitterung der Energie der regelmässigen Schwingungen folgende neue Gruppierung stets solcher Art sein wird, dass sie einen verminderten elektrischen Widerstand bietet.

Sind jene Schwingungen des Äthers, welche wir Licht nennen, in der That elektro-magnetische, so erscheint dieses Resultat als natürliche Folge.

Es ist jedoch nötig zwischen primärer und sekundärer Veränderung zu unterscheiden. Vergrösserte Leitfähigkeit schliesst nicht unbedingt chemische Beständigkeit ein. Obgleich die neue durch Einwirkung des Lichtes hervorgebrachte Gruppierung, so lange sie besteht, einen verminderten Widerstand bietet, mag sie wohl chemisch unbeständig sein und einer weiteren Zusammenstellung zuneigen, welche sogar einen grösseren elektrischen Widerstand als den ursprünglichen haben kann.

Litteratur.

(1). Chastaing, Ann. Chim. Phys. (5) **11**, 145.
(2). Vogel, Ber. **10**, 1638.
(3). Proc. Roy. Soc. **46**, 136 (1889).
(4). Arrhenius, Wien. Akad. Ber. **33**, 638 (1888).
(5). Heumann, Chem. Centralbl. 418 (1874).
(6). Böttger, Chem. Centralbl. 291 (1875).
(7). Arrhenius, Wien. Akad. Ber. **96**, 831 (1887).
(8). Chevreul, Compt. rend. 1007 (1858).
(9). Chastaing, loc. cit.
(10). Krüss, Eders Jahrbuch f. Photographie **1**, 174.
(11). Schönbein, Erdmanns Journ. **51**, 273 (1850).
(12). Chastaing, loc. cit.
(13). Chastaing, loc. cit.
(14). Moren, Compt. rend. 321 (1865).
(15). Lemoine, Ann. Chim. Phys. (5) **12**, 145.
(16). Vogel, Pogg. Ann. **119**, 497.
(17). Kohlrausch und Grotian, Pogg. Ann. **154** (1875).
(18). Bouty, Compt. rend. **106**, 654 (1888).
(19). Eder, Wien. akad. Ber. **80** N. B. (2) 636 (1880).
(20). Klimenko und Pekatores, Ber. d. chem. Ges. R. 219 (1889).

Ueber den Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit einiger Verbindungen in Aether.

Von

Hugo Schiff.

In Band **22**, 511 dieser Zeitschrift hat E. Boedtker einige Beobachtungen über Löslichkeit von Oxalsäure, Kupferchlorid und Kobaltchlorür in Äther mitgeteilt. Erstere ist im entwässerten Zustand darin weit löslicher, als die gewässerte Säure, und die Lösung scheidet daher auf Zusatz von wenig Wasser gewässerte Säure ab. Bei den Chloriden sind aber die gewässerten Salze in Äther löslicher, als die wasserfreien, und zwar:

bei Kupferchlorid im Verhältnis von etwa 3:2
bei Kobaltchlorür „ „ „ „ 29:2

Eine ähnliche Beobachtung von scheinbar abnormer Löslichkeit habe ich vor Jahren für das Phloretin beschrieben, und ich erlaube mir bei dieser Gelegenheit auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Phloretin ist sehr wenig in Wasser löslich; die bei 15—17° gesättigte Lösung enthält nur 0·12 p. mille.

Die Lösung in wasserfreiem Äther enthält bei gleicher Temperatur etwa 4 p. mille. Fügt man dem Äther 1% Wasser zu, von der Flüssigkeit also, worin Phloretin noch weit weniger löslich ist, dann steigt die Löslichkeit auf etwa 50 p. m. Die Bildung eines Hydrats ist aber hier wenig wahrscheinlich.

In Alkohol ist Phloretin reichlich löslich. Man hätte vermuten können, dass bei Zusatz von Wasser zum Äther sich rasch eine geringe Menge Alkohol bilde und diese die Löslichkeit erhöhe. Dagegen spricht aber, dass selbst bei Zusatz von 1% absoluten Alkohols zum wasserfreien Äther die Löslichkeit des Phloretins nur auf etwa 24 p. mille erhöht wird.

In Alkalien ist Phloretin ebenfalls sehr löslich. Da nun der Äther manchmal geringe Mengen Pyridinbasen enthält, so war zu vermuten, dass letztere etwa erst bei Wasserzusatz ihre Wirkung als Alkali durch

Erhöhung der Löslichkeit hervortreten liessen. Aber auch über Schwefelsäure rektifizierter Äther zeigt bei Wasserzusatz dasselbe Verhalten.

In mit Wasser gesättigtem Äther fällt die Löslichkeit für Phloretin auf etwa 35 p. m. und bei Zusatz von 2% Wasser ist die Löslichkeit eine noch geringere. Es ist aber zu beachten, dass in ersterem Falle das Phloretin nicht mehr ganz trocken bleibt; im zweiten Falle zeigt es sich stark durchfeuchtet.

Genauere Angaben über die Löslichkeitsbestimmungen finden sich in einer Notiz „Über sogenanntes Isophloridzin" in den Ann. d. Chem. **229**, 371 (1885).

Florenz, Universitätslaboratorium.

Referate.

58. Über den osmotischen Druck in gekeimten Samen von L. Maquenne (Compt. rend. **123**, 898—899. 1896). Die Samen wurden nach dem Keimen abgetrocknet und ausgepresst; an dem erhaltenen Saft wurde der Gefrierpunkt bestimmt. Er bewegte sich zwischen $-0{\cdot}8°$ und $-0{\cdot}4°$; entsprechend einem osmotischen Druck von 4·8 bis 9·8 Atmosphären. *W. O.*

---

59. Über die molekulare Entropie von G. Darzens (Compt. rend. **123**, 940—943. 1896). Unter molekularer Entropie wird die auf molekulare Mengen der betrachteten Stoffe bezogene Entropie genannt. Der Verf. zeigt durch eine einfache Rechnung, dass auf Grund des Gesetzes der entsprechenden Zustände unter Benutzung einer von S. Young gegebenen Beziehung für die kritischen Konstanten analoger Stoffe sich für die molekulare Entropie ein Ausdruck ableiten lässt, welcher nur die reduzierten, d. h. auf die kritischen Werte bezogenen Druck-Temperatur- und Volumgrössen enthält, daher allgemein und von der Natur der Stoffe unabhängig ist. Daneben enthält die Gleichung allerdings noch die Voraussetzung, dass die molekulare Wärmekapazität bei konstantem Volum ebenso wie die Konstante jener Beziehung von Young für die verschiedenen Stoffe die gleiche Grösse haben, von welchen Voraussetzungen namentlich die erste einigermassen bedenklich ist. Ebenso ist vorausgesetzt, dass die Molekularwärme bei konstantem Volum keine Funktion der Temperatur ist.

Auf gleiche Weise ergiebt sich, dass sowohl die innere Energie, wie auch das thermodynamische Potential für äquimolekulare Mengen vergleichbarer Stoffe gleiche Werte annimmt, wie denn alle thermodynamischen Funktionen sich unter den gemachten Voraussetzungen durch die reduzierten Grössen und die erwähnten beiden Konstanten ausdrücken lassen.

Eine Folgerung der Gleichheit der molekularen Entropie ist unter anderem der Satz, dass die molekularen Verdampfungswärmen analoger Stoffe, dividiert durch die absolute Temperatur, gleich sein muss. *W. O.*

---

60. Über Stickstofflithium von Guntz (Compt. rend. **123**, 995—997. 1896). Durch Auflösen von Stickstofflithium, Li_3N, in Wasser, wobei sich Ammoniak bildet, wurden $1311\,K$ erhalten. Das Präparat war nicht ganz rein, und die Zahl ist nach den Ergebnissen der Analyse korrigiert.

Aus diesem Werte wird die Bildungswärme $3\,Li + N = Li_3N + 495\,K$ berechnet. Die Zahl ist ziemlich gross, ist jedoch, auf die gleiche Lithiummenge berechnet, geringer, als die des Lithiumwasserstoffs (**23**, 185). Man kann sowohl Stickstofflithium durch Wasserstoff zersetzen, wie auch die umgekehrte Reaktion ausführen, und Lithiumwasserstoff in Lithiumstickstoff verwandeln. *W. O.*

---

61. Über das Härten des Stahls in Karbolsäure von Levat (Compt. rend. **123**, 945. 1896). Es wird mitgeteilt, dass man einen Werkstahl von bedeutend verbesserten Eigenschaften erhält, wenn man die Härtung in roher Karbolsäurelösung des Handels vornimmt. *W. O.*

---

62. Über die Bildungswärme der Selensäure und einiger Selenate von R. Metzner (Compt. rend. **123**, 998—1000. 1896). Die Neutralisationswärme der Selensäure (ein Mol) mit Natron ist 303·9 *K*; ein zweites Mol Selensäure giebt — 8·6 *K*. Für Kali sind die entsprechenden Zahlen 313·1 und — 12·4 *K*. Chlorbaryum giebt mit Selensäure 61·2 *K* unter Fällung von Baryumselenat; unter gleichen Bedingungen wird mit Bleinitrat 6·2 *K* gefunden. Silbernitrat wird vom Kaliumselenat unter Entwicklung von 21·2 *K* gefällt. Alle die Zahlen sind auf ein Mol oder zwei Äquivalente Selensäure bezogen.

Beim Abdampfen und Krystallisieren erhält man Selensäure und das Hydrat $H_2SeO + H_2O$. Letzteres schmilzt bei 23° und bleibt sehr lange überkaltet, so dass man sich die ersten Krystalle durch starkes Abkühlen auf — 70° verschaffen muss. Die Lösungswärme der flüssigen überkalteten Säure ist 120·2, die der festen 74·5 *K*. Durch stärkeres Eindampfen kann man die Säure H_2SeO_4 erhalten, die bei 57° schmilzt und auch leicht überkaltet werden kann; deren Lösungswärme ist 168·0, bez. 133·5 *K*. Diese Zahlen kommen den entsprechenden der Schwefelsäure sehr nahe.

Aus diesen Daten berechnet der Verf. unter Benutzung der Thomsenschen Zahlen die verschiedenen Bildungswärmen. *W. O.*

---

63. Über das Ozon und die Phosphoreszenzerscheinungen von M. Otto (Compt. rend. **123**, 1005—1007. 1896). Beim Ansaugen von ozonhaltiger Luft mit der Wasserluftpumpe hat der Verf. ein Leuchten an der Stelle bemerkt, wo das Ozon mit dem Wasser zusammentraf. Die Untersuchung der Erscheinung führte zu der Erkenntnis, dass es sich um einen Oxydationsvorgang an im Wasser vorhandener organischer Materie handelte, und dass sehr viele organische Stoffe beim Zusammentreffen mit Ozon und Wasser leuchten. *W. O.*

---

64. Über das Cyanurchlorid von P. Lemoult (Compt. rend. **123**, 1276—1278. 1896). Die Verbrennungswärme des polymeren Cyanchlorids, $(CN)_3Cl_3$, beträgt 2937, bez. 2924 *K*, was die Bildungswärme 39, bez. 52 *K* ergiebt. Da die des flüssigen Cyanchlorids nach Berthelot — 270·5 *K* für *CNCl* ist, so ist die Polymerisation mit der erheblichen Wärmeentwicklung, 861 *K*, verbunden. Trotzdem erfolgt sie in reinem Cyanchlorid nur äusserst langsam (wird aber wohl durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden können). In einer späteren Mitteilung (ib. **128**, 84) werden die Zahlen, die durch einen Rechenfehler entstellt waren, verbessert. In dieser verbesserten Gestalt sind sie oben gegeben.

Durch das Wasser wird das Cyanurchlorid nur überaus langsam zersetzt. *W. O.*

---

65. Über die Einwirkung, welche die Lösungen der Alkalihalogenverbindung durch ihre Säuren erfahren von A. Ditte (Compt. rend. **123**, 1281—1284. 1896). Setzt man zu einer Lösung von Fluorkalium Flusssäure, so nimmt ganz wie bei der Salzsäure die Löslichkeit erst ab, obwohl ein saures Salz im festen Zustande bekannt ist, und erst bei grossen Mengen Fluorwasserstoff vermehrt sich die Löslichkeit wieder. Ganz ebenso verhält sich Fluornatrium. Die sauren Salze bilden sich also erst bei grossem Überschusse von Fluorwasserstoffsäure. *W. O.*

---

66. Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Alkalisulfate von A. Colson (Compt. rend. **123**, 1285—1288. 1896). Bei der fraglichen Einwirkung entsteht ein ziemlich verwickeltes Gleichgewicht zwischen saurem Sulfat, Chlormetall, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffgas, welches in einem geschlossenen Raume durch einen konstanten Gleichgewichtsdruck des Chlorwasserstoffgases begrenzt ist, der von der Menge desselben unabhängig ist und mit der Temperatur steigt. Indessen verwickelt sich das Gleichgewicht dadurch, dass die Reaktion zwischen den festen Phasen nur äusserst langsam vor sich geht, und man erhält ganz andere und zwar grössere Drucke, wenn man schnell auf höhere Temperaturen übergeht, als wenn man dies langsam thut. Der Verf. verspricht, auf die entsprechenden Erscheinungen später genauer einzugehen. *W. O.*

---

67. Neue Beispiele von normaler Rotationsdispersion von Ph. A. Guye und P. A. Melikian (Compt. rend. **123**, 1291—1293. 1896). Es werden die Messungen der Drehungen einer Anzahl von Stoffen mitgeteilt, welche für die Strahlen rot bis violett gemessen worden sind. Es ergiebt sich hieraus wie früher, dass die spezifischen Rotationsdispersionen der verschiedenen Stoffe von gleicher Grössenordnung sind, aber den spezifischen Drehungen nicht proportional verlaufen. *W. O.*

---

68. Über die Einwirkung, welche die Lösungen der Alkalihalogenverbindungen durch ihre Basen erfahren von A. Ditte (Compt. rend. **124**, 29—32. 1897). Der Verf. konstatiert von neuem, dass die Salze durch Lösungen ihrer Basen gefällt werden, und stellt einige Messungen an. Bromkalium giebt mit Kali eine ganz regelmässig verlaufende Kurve, indem der Gehalt an Salz stetig mit der Zunahme an Kali abnimmt. Die entsprechende Kurve des Bromnatriums mit Natron setzt sich dagegen aus zwei Teilen zusammen, die unter einem Winkel aufeinander stossen. Auch bemerkt der Verf., dass die beiden Zweige dem wasserhaltigen und wasserfreien Bromnatrium entsprechen, indem in den natronärmeren Lösungen sich das wasserfreie Salz hydratisiert. Er scheint aber nicht gewahr zu sein, dass die hier auftretenden Erscheinungen auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse des Zustandes der Lösungen und der entsprechenden Gleichgewichte sich leicht verstehen, bez. voraussagen lassen. *W. O.*

---

69. Über die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch flüssigen Schwefel von H. Pelabon (Compt. rend. **124**, 35—37. 1897). Flüssiger Schwefel absorbiert Schwefelwasserstoff in einer mit steigender Temperatur zunehmenden Menge und

lässt ihn beim Erstarren wieder entweichen. Der Verf. verspricht, diese Erscheinung näher zu studieren. (Sie ist insbesondere dadurch interessant, als hier wegen des erwähnten Temperatureinflusses eine Gasabsorption unter Wärmebindung vorliegen muss. Ref.) *W. O.*

---

70. Über die Änderung der Schmelztemperatur mit dem Druck von R. Demerliac (Compt. rend. **124**, 75—77. 1897). Im Anschluss an frühere Versuche (**20**, 470) wurde *p*-Toluidin und *α*-Naphtylamin untersucht. Für ersteres berechnet sich der Druckeinfluss auf 0·0188° für die Atmosphäre: gefunden wurde 0·0187°. Beim zweiten stimmte Versuch und Rechnung mit 0·0170° völlig überein.

Weiter wurde der Einfluss zunehmenden Druckes untersucht. Es ergab sich, dass mit steigendem Druck der Temperatur-Druckkoëffizient nach einem Hyperbelgesetz abnahm, derart, dass für Benzol gegen 330 Atmosphären dT/dp gleich null wurde. Ebenso verhielt sich *p*-Toluidin; die mitgeteilte Tabelle zeigt eine vortreffliche Übereinstimmung der berechneten Zahlen mit den beobachteten; dT/dp wird null bei 180 Atmosphären. Mit *α*-Naphtylamin tritt dasselbe bei 150 Atmosphären ein.

(Die Ergebnisse sind insofern interessant, als sie beweisen, dass bei den genannten Drucken die Volumänderungen beim Schmelzen gleich null werden müssen, indem die andere Möglichkeit, dass die Schmelzwärme unendlich wird, ausgeschlossen ist. Liegt hier das mehrfach vermutete Analogon des kritischen Zustandes zwischen fest und flüssig vor? Ref.) *W. O.*

---

71. Über die Dichte des Ozons von M. Otto (Compt. rend. **124**, 78—81. 1897). In einem Glaskolben mit Dreiweghahn wird zuerst unter genau bekannten Bedingungen reiner Sauerstoff und dann ozonhaltiger gewogen. Hernach bestimmt man die Menge des verhandenen Ozons mittels einer angesäuerten Jodkaliumlösung, woraus man die Dichte des Ozons nach bekannten Gesetzen berechnen kann. Die Ergebnisse zweier Versuche waren 1·655 und 1·662, während die Theorie für O_3 1·658 fordert. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig.

W. O.

---

72. Zersetzung der Metallsulfate durch Chlorwasserstoff von A. Colson (Compt. rend. **124**, 81—84. 1897). Um einfachere Verhältnisse zu haben (vgl. Ref. 66) untersuchte der Verf. den Einfluss des Chlorwasserstoffes auf Bleisulfat. Es ergab sich zunächst, dass ein von der Menge des Chlorwasserstoffes unabhängiger Druck sich einstellte, der nur eine Funktion der Temperatur war. Er betrug bei 0° 18·0 und 17·9 cm, bei 10° 28·4 und 27·8 cm, bei 14·5° 35·1 und 35·7 cm.

Da die Reaktion unter Wärmebindung (101 *K*) erfolgt, so glaubte der Verf. nicht recht an ihre Möglichkeit; er überzeugte sich indessen durch verschiedene Versuche, dass in der That Schwefelsäure bei diesem Vorgange frei wird. Noch schlagender war ein entsprechender Versuch mit wasserfreiem Kupfersulfat und Chlorwasserstoff, wo die braune Färbung des wasserfreien Kupferchlorids deutlich auftrat.

Umgekehrt wurde geschlossen, dass Schwefelsäure bei 15° das in einer Chlorwasserstoffatmosphäre befindliche Chlorblei nicht angreifen kann, weil bei dieser

Temperatur der Zersetzungsdruck noch unterhalb einer halben Atmosphäre liegt: dies traf zu.

Durch alles dies hat der Verf. doch die (offenbar richtige) Überzeugung gewonnen, dass es sich um einen Fall des heterogenen Gleichgewichts handelt, der den gewöhnlichen Dissociationen ganz vergleichbar ist, und daher auch den bekannten Zusammenhang zwischen der Wärmetönung und dem Druck-Temperaturkoëffizienten zeigen muss; er beabsichtigt Messungen in dieser Richtung anzustellen.

W. O.

---

73. Das Gesetz der Durchlässigkeit der Gase für X-Strahlen von Benoist (Compt. rend. **124,** 146—148. 1897). Lenard hatte für Kathodenstrahlen gefunden, dass die verschiedenen Stoffe nach Massgabe ihrer Dichte, unabhängig von ihrer Beschaffenheit, absorbieren. Für X-Strahlen ist dies im allgemeinen nicht der Fall, doch hat der Verf. gefunden, dass Gase allerdings einem solchen Gesetz folgen. Die untersuchten Gase wurden in einen Cylinder gebracht, der mit Aluminiumplatten verschlossen war, und abwechselnd bei Drucken von einer und zwei Atmosphären gemessen; zur Messung diente die Entladung eines Elektrometers unter dem Einfluss der Strahlen. Der Quotient der Absorption durch die Dichte war bei Schwefeldioxyd 10·87, bei Chlormethyl 10·11, bei Luft 11·60.

Feste Körper folgen nicht dem Gesetz; während sich Aluminium einigermassen anschliesst, hat Silber sechsmal zu grossen Wert. *W. O.*

---

74. Über die Geschwindigkeit der Reduktion der Chromsäure durch phosphorige Säure von G. Viard (Compt. rend. **124,** 148—151. 1897). Es wurden reaktionsäquivalente Mengen der beiden Stoffe in verschiedener Verdünnung bei 0° beobachtet; die Analyse geschah durch Titrieren mit Ferrosulfat unter Austüpfeln mit Ferricyankalium. Es ergab sich, dass eine Gleichung vierter Ordnung den Vorgang ziemlich gut darstellt, doch liess sich ein „Gang" der Werte der Konstanten nicht verkennen, der bei grösseren Verdünnungen geringer wird. Extrapoliert man auf den Anfang der Reaktion, so ergiebt sich, dass die Konstanten sich annähernd mit der Potenz 1·4 der Konzentration ändern.

Versuche mit wechselnden Verhältnissen der beiden Reagentien sind nicht angestellt worden. *W. O.*

---

75. Über die Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des Acetylens von G. Maneuvrier und J. Fournier (Compt. rend. **124,** 183—185. 1896). Das Gas wurde gereinigt, bis es etwa 1/2 % Verunreinigungen enthielt (das käufliche flüssige enthielt 5 %), und gab das als mittleren Wert 1·26; der auf unendlich kleine Ausdehnungen extrapolierte Grenzwert ist 1·273, doch schreiben die Verf. dem ersten eine grössere Sicherheit zu. *W. O.*

---

76. Einfluss der Temperatur auf das optische Drehvermögen von Ph. A. Guye und E. Aston (Compt. rend. **124,** 194—197. 1897). Um eine genauere Kenntnis dieses Einflusses zu erlangen, haben die Verf. eine Anzahl Stoffe von möglichst einfacher chemischen Konstitution in der angegebenen Richtung untersucht. Das Ergebnis entsprach dem, was schon darüber bekannt war: die spezifische

Drehung nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur ab, um 0·1 bis 0·2 Prozent auf den Grad. Insgesamt sind jetzt etwa 50 Stoffe bezüglich des Temperatureinflusses bekannt. Allgemeine Schlüsse sind nicht gezogen. *W. O.*

---

77. Über die molekulare Leitfähigkeit der gelösten Salze von P. Joubin (Compt. rend. **124**, 228—229. 1897). Es wird auf eine einfache numerische Beziehung zwischen der molekularen Leitfähigkeit der Chlorkaliumlösung und der elektrostatischen Ladung eines Leiters in dem entsprechenden Felde hingewiesen. Da indessen die verglichenen Zahlen einerseits Konstanten, andererseits mit der Temperatur im höchsten Grade veränderlich sind, so sieht man ohne weiteres, dass es sich hier nur um einen Zufall handelt. *W. O.*

---

78. Strukturisomerie und optisches Drehvermögen von Ph. A. Guye und J. Gerschgorin (Compt. rend. **124**, 230—233. 1897). Beim Vergleich verschiedener Ester aus aktiven Säuren und inaktiven Alkoholen kommen die Verf. im Sinne der bekannten Hypothese des ersten zu dem Ergebnis, dass in allen untersuchten Reihen (unter Berücksichtigung des zunehmenden Charakters des Drehvermögens in diesen Reihen) sich das Propyl so verhält, als wäre es schwerer als Isopropyl, während sich Isobutyl schwerer als Normalbutyl, und dieses schwerer als sekundäres Butyl verhält. *W. O.*

---

79. Ein Beitrag zum Studium der wässerigen Lösungen einiger Alaune von H. C. Jones und E. Mackay (Amer. Chem. Journal **19**, 83—118. 1897). Um die Frage zu entscheiden, ob die Alaune in wässeriger Lösung noch Anzeichen von Verbindung der beiden Bestandteile zeigen, oder nicht, wurden die Leitfähigkeiten und die Gefrierpunkte sowohl der einzelnen Sulfate, wie die der Doppelsalze untersucht. Aus den Leitfähigkeitsmessungen wird geschlossen:

In verschiedenen Lösungen haben die Alaune eine Leitfähigkeit, welche fast genau die Summe der Leitfähigkeiten ihrer Bestandteile ist; hieraus folgt, dass die komplexen Alaunmolekeln in solchen Lösungen vollkommen in die einfachen Sulfate gespalten sind, und dass diese sich dissociieren, als wären sie allein, abgesehn von dem Einfluss des Falles, dass die Lösungen nicht isohydrisch sind.

In konzentrierten Lösungen zeigen die Alaune eine geringere Leitfähigkeit, als die Summe ihrer Bestandteile. Der Unterschied wächst mit steigender Konzentration, er ist von derselben Ordnung, wie bei anderen Doppelsulfaten, aber viel grösser, als bei Sulfaten, die kein Doppelsalz zu bilden vermögen. Dies muss als ein Nachweis angesehen werden, dass die Alaune in solchen Molekeln noch teilweise als nicht gespaltene Verbindungen bestehen, oder dass die Dissociation in die einfachen Ionen der Bestandteile nicht vollständig ist.

Diese Ergebnisse wurden durch die Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen bestätigt. *W. O.*

---

80. Über die Einwirkung des Lichts auf die Verdrängung des Broms und Jods durch Chlor aus organischen Bromiden und Jodiden von J. H. Kastle und W. A. Beatty (Amer. Chem. Journ. **19**, 139—149. 1897). Veranlasst durch eine zufällige Beobachtung, bei welcher das Dichlorid des *p*-Brombenzolsulfamids,

$BrC_6H_4 \cdot SO_3NCl_2$, im Sonnenlichte Brom abgespalten hatte, stellten die Verf. eine Reihe verschiedener Versuche an, aus denen hervorgeht, dass im Sonnenlichte Brom und Jod auch aus solchen organischen Verbindungen verdrängt wird, welche für gewöhnlich diese Reaktion nicht in bemerkbarer Weise zeigen. Die Wirkung ist je nach der Natur der Verbindung sehr verschieden; eine systematische Untersuchung der Verhältnisse wird beabsichtigt. *W. O.*

---

81. Zur Elektrolyse von Gemischen von A. Schrader (Dissert. Berlin 1897, 29 Seiten). Um den Ionenzustand eines Gemisches zu ermitteln, liegt nach Hittorf das Verfahren vor, dass man die Überführungserscheinungen daran untersucht. Denn da die Leitung nur von den wirklichen Ionen, proportional ihrer Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit ausgeführt wird, so kann man aus deren Messung einen Schluss auf die in einem Lösungsgemische wirklich bestehenden Ionen ziehen. Bestimmt man deren Verhältnis durch Überführungsmessungen, so kann man weiter Leitfähigkeitsmessungen an den Bestandteilen eines Gemisches und dem Gemische selbst dazu verwerten, um die gegenseitige Änderung der Dissociation im Gemisch zu ermitteln. Freilich setzen alle diese Anwendungen die strenge Gültigkeit der additiven Gesetze für Leitung und Überführung voraus; der Verf. hat deshalb mit möglichst verdünnten Lösungen gearbeitet, doch ist die Anwendung einigermassen erheblicher Verdünnungen durch die Schwierigkeiten der Überführungsmessungen sehr eingeschränkt. Die untersuchten Lösungen gingen bis auf $v = 40\,L$ einzelner und $11\,L$ Gesamtverdünnung hinunter.

Das nach dieser Methode bearbeitete Problem war das eines Gemisches von Schwefelsäure und Kupfersulfat; dabei wurde der fernere Zweck verfolgt, zu ermitteln, wie sich der „primäre" zum sekundären Wasserstoff an der Kathode verhält. Hier wird die Aufgabe durch die Mehrwertigkeit vorhandener Ionen und die entsprechende Anwesenheit der Produkte der stufenweisen Dissociation verwickelter gemacht, als sie vom Verf. aufgefasst worden ist, und demnach sind die von ihm errechneten Ergebnisse nach der Meinung des Ref. einer anderen Deutung nicht nur fähig, sondern bedürftig. In einem Gemenge von Schwefelsäure und einem Sulfat befindet sich unzweifelhaft eine grosse Menge einwertiger Ionen HSO_4 neben den zweiwertigen, während der Verf. seine Rechnungen ohne Rücksicht hierauf geführt hat.

Unter diesem Vorbehalt sei mitgeteilt, dass für das sekundär durch den Wasserstoff ausgeschiedene Kupfer der Ausdruck $c = A/(J + B)$ gefunden wurde, wo J die Stromdichte ist: bei verdünnten Lösungen scheint $B = A$ zu werden, so dass die Formel die einfachere Gestalt $s = A/(J + A)$ annimmt. *W. O.*

---

82. Elektrische Leitfähigkeit von Diäthylammoniumchlorid in wässerigem Alkohol von J. Walker und F. J. Hambly (Journal Chem. Soc. 1897, 61—72). Im Anschluss an die Versuche des Verf. über Harnstoffbildung (**19,** 172 und **21,** 164) war es wünschenswert, die Dissociation einiger Salze in wässerigem Alkohol zu wissen, und es wurden dann Versuche mit Diäthylammoniumchlorid gemacht, das sich leicht in Alkohol löst. Die Leitfähigkeiten wurden bei 25 in Lösungen von rund 10, 30, 50, 72, 90 Volumprozent und in reinem Alkohol gemessen, bei Verdünnungen zwischen $v = 10$ und $v = 8000$. Die Ergebnisse sind:

	0%		10·1%		30·7%		49·2%	
v	μ	m	μ	m	μ	m	μ	m
10	84·7	0·788	64·9	0·778	40·5	0.751	30·0	0·699
20	89·6	0·833	69·1	0·828	43·6	0·809	32·3	0·753
40	93·8	0·873	72·5	0·868	45·8	0·850	34·6	0·806
80	97·5	0·907	75·4	0·903	47·6	0·883	36·4	0·849
160	100·0	0·930	77·5	0·928	49·1	0·911	38·2	0·890
320	102·3	0·952	79·1	0·947	50·2	0·932	39·2	0·914
1600	105·6	0·982	81·3	0·974	51·3	0·952	40·8	0·951
8000	107·0	0·995	82·9	0·993	53·2	0·987	42·2	0·983
∞	107·5	—	83·5	—	53·9	—	42·9	—

	72·0%		90·3%		99·0%	
10	23·9	0·607	17·0	0·438	13·1	0·340
20	26·3	0·668	20·0	0·515	15·6	0·405
40	29.0	0·736	23·3	0·601	18·9	0·491
80	31·1	0·789	26·7	0·688	22·6	0·587
160	33·1	0·840	29·5	0·760	26·9	0·699
320	34·6	0·878	32·4	0 835	31·0	0·805
1600	36·8	0·934	36·2	0·933	—	—
8000	38·7	0·982	38·1	0·982	—	—
∞	39·4	—	38·8	—	38·5	—

Aus diesen Zahlen kann geschlossen werden, dass die Leitfähigkeit äquivalenter Lösungen, wie bekannt, mit zunehmendem Alkoholgehalt abnimmt, und zwar für die ersten Anteile Alkohol mehr, als für die späteren; insbesondere liegen die Werte für 50% und mehr sehr nahe bei einander. Für die Dissociationsgrade gilt das umgekehrte; bis 50% hat der Alkoholgehalt nur geringen Einfluss auf die Dissociation m, von da ab wächst der Unterschied schnell. Insbesondere fallen die Werte für Wasser und 10-prozentigen Alkohol nahe zusammen. Dies stimmt mit älteren Angaben von Arrhenius (**9**, 499). Gleichzeitig nimmt bei grossem Alkoholgehalt die Veränderlichkeit der m-Werte stark zu, d. h. der Verdünnungseinfluss wird viel grösser.

Der Einfluss des Alkohols auf die Wanderungsgeschwindigkeit, wie er sich aus den Werten für μ_∞ ergiebt, stellt sich so dar, dass die ersten Anteile diese sehr stark beeinflussen; über 60% hinaus ist dagegen die Veränderlichkeit sehr gering.

Die Formel von Rudolphi (**17**, 385) erweist sich auf die Wasser-Alkoholgemische als anwendbar bis zu 72%; darüber hinaus nehmen die Werte schnell mit steigender Verdünnung zu. Die Konstanten sind:

Gehalt	0	10·1	30·7	49·2	72·0
Konstante	0·97	0·91	0·74	0·53	0·33

(Die Differenzen der Konstanten verhalten sich annähernd wie die Alkoholprozente.)

Die Verf. betonen, dass die Verhältnisse der Elektrolyse in anderen Lösungsmitteln als Wasser sehr viel mannigfaltiger sind, als dort, und dass es im allgemeinen nicht zulässig ist, aus den Beobachtungen in einem Falle weitergehende Schlüsse zu ziehen. Insbesonders findet eine von Lenz ausgegebene Regelmässig-

keit, dass bei wässerig-alkoholischen Jodkaliumlösungen von geringer Verdünnung der Einfluss auf die Leitfähigkeit unabhängig von der Verdünnung war, sich nur bei geringeren Alkoholgehalten bestätigt, etwa bis 50%. Darüber hinaus verlieren die konzentrierten Lösungen viel mehr an Leitfähigkeit, als die verdünnteren, was von der schnellen Änderung der Dissociation in diesem Gebiete in erster Linie herrührt. *W. O.*

---

83. A-Linien von R. E. Liesegang (Liesegangs phot. Archiv, 1896, 321 bis 326). Mit dem Namen der A-Linien bezeichnet der Verf. folgende Erscheinung. Bringt man in eine dünne Gelatineschicht auf einer Glasplatte, die etwas Kaliumbichromat enthält, einen Tropfen Silbernitratlösung, so diffundiert dieser in die Gelatine und fällt Silberbichromat aus. Dies scheidet sich aber nicht gleichförmig, sondern in scharfbegrenzten Kreislinien ab, die dem Tropfen konzentrisch sind.

Unter Übergehung der Hypothesen, die der Verf. darüber aufstellt, kann die hübsche Erscheinung (von deren auffallender Schärfe sich der Ref. an Originalpräparaten zu überzeugen Gelegenheit hatte) als eine Folge der Übersättigungserscheinungen aufgefasst werden. Diffundiert das Silber zum Chromat, so bildet sich zuerst eine in Bezug auf Silberbichromat übersättigte Lösung, deren Konzentration in gleichen Entfernungen vom Tropfen immer gleich bleibt. Es wird also auch der Zustand, in welchem die metastabile Übersättigung in die labile übergeht (**22**, 302), gleichzeitig in einem Kreise erreicht, und in einem solchen beginnt das Ausfallen des schwerlöslichen Salzes, und das überschüssige Salz geht aus der Lösung heraus, während gleichzeitig das lösliche Dichromat verbraucht ist. Erst ein Stück weiter findet das weiter diffundierende Silber wieder genug Chromat, um in den labilen Übersättigungszustand zu gelangen, und der Vorgang wiederholt sich. Dass die Linien, wie der Versuch zeigt, nach aussen breiter werden, erklärt sich aus der Verdünnung der Silberlösung bei fortschreitender Diffusion. *W. O.*

---

84. Bemerkung über das Theorem von Clausius von E. Buckingham (Phys. Review **4**, 39—49. 1896). Es wird hervorgehoben, dass der gewöhnliche Beweis, dass es eine durch den Zustand des Gebildes allein definierte Entropiefunktion giebt, gewöhnlich nur für den Fall einer unabhängigen Veränderlichen und unter der Annahme geführt wird, dass die äussere Arbeit mechanische, und zwar eine Änderung der Volumenergie sei. Der Verf. entwickelt einen Weg, wie er von diesem Fall stufenweise auf die Betrachtung allgemeinerer Fälle übergeht, um schliesslich den Beweis für beliebige Energien und beliebig viele Veränderliche zu haben. *W. O.*

---

85. Über nicht umkehrbare Ketten von A. E. Taylor (Journal Phys. Chem. 1, 1—20 und 81—90. 1896). Der Ref. hat in dieser Veröffentlichung nichts finden können, was zum Fortschritt der Wissenschaft dient. *W. O.*

---

86. Nachtrag zu der Abhandlung: Über Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung von Fr. Grützmacher (Zeitschrift für Instrumentenk. **16**, 200—202. 1896). Die an früherer Stelle gegebenen Berechnungen der Skalenwerte am Beckmannschen Thermometer für den ganz eintauchenden Faden wird

durch eine zweite Tabelle ergänzt, welche den Fall des ganz herausragenden Fadens giebt; sie ist:

Mittlere Fadentemp.	Wert eines Skalengrades
0	0·977
15	0·995
26	1·015
32	1·032
38	1·045
44	1·053
50	1·055

W. O.

---

87. **Die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in der Zeit vom 1. April 1895 bis zum 1. Febr. 1896** (Zeitschr. f. Instr. **16,** 203 u. ff. 1896). Auf den interessanten Bericht, der von der ausgiebigen und mannigfaltigen Thätigkeit der Reichsanstalt ein anschauliches Bild liefert, kann an dieser Stelle nur hingewiesen werden, zumal über die den Leser interessierenden Einzelheiten fortlaufend berichtet worden ist. *W. O.*

---

88. **Über o-äthylbenzoësaures Calcium und meine Krystallwasser-Theorie** von Th. Salzer (Ber. **30,** 103—104. 1897). Mit der Theorie des Verf. (**19,** 441), nach welcher die Calciumsalze methylierter organischer Säuren denselben Krystallwassergehalt behalten, wenn das Methyl gegen andere Alkyle ausgetauscht wird, stand eine Angabe von Giebe (Ber. **29,** 2533) im Widerspruch. Der Verf. hat an einer vom Entdecker mitgeteilten Probe ein Reinigungsverfahren vorgenommen und an dem Calciumsalze schliesslich einen Krystallwassergehalt gefunden, der mit dem von der Theorie geforderten übereinstimmt. *W. O.*

---

89. **Einige kinetische Betrachtungen, die mit der Theorie der Verdampfung und verwandter Vorgänge im Zusammenhange zu stehen scheinen** von W. Voigt (Göttinger Nachrichten, 1896, Heft **IV,** 24 S.). — **Zur kinetischen Theorie idealer Flüssigkeiten** von W. Voigt (Göttinger Nachrichten 1897, Heft **I,** 29 S.). Die beiden, in engem Zusammenhange stehenden Arbeiten stellen sich die Aufgabe, die kinetische Hypothese in möglichst strenger Rechnung, statt wie bisher nur in allgemeinen Betrachtungen, auf den Flüssigkeitszustand anzuwenden. Was die entsprechende Annahme, dass der mittlere Abstand der Molekeln klein gegen den Radius der Wirkungssphäre ist, anlangt, so bemerkt der Verf. dazu: „Dagegen spricht noch nichts dafür, dass man den letzteren Fall mit dem Verhalten einer tropfbaren Flüssigkeit in Vergleich stellen dürfte, ja man weiss nicht einmal Sicheres über die Stabilität eines solchen Systemes. Trotzdem hat es ein gewisses Interesse, diese spezielle Vorstellung von dem inneren Verhalten einer Flüssigkeit theoretisch zu verfolgen; denn die analytische Behandlung allgemeinerer Annahmen über ihre Konstitution scheint in wirklich befriedigender Weise zunächst noch nicht möglich, und die Theorie jener idealen Flüssigkeiten kann immerhin Resultate liefern, die qualitativ und in glücklichen Fällen auch quantitativ mit den Erfahrungen an wirklichen Flüssigkeiten übereinstimmen."

Die erste Abhandlung beschäftigt sich mit der Theorie einatomiger Flüssigkeiten, und zwar wesentlich mit den Erscheinungen der Verdampfung; in der zweiten Abhandlung wird die Theorie auf mehratomige Flüssigkeiten ausgedehnt. Von den Ergebnissen sei als das auffälligste erwähnt, dass beim Übergange aus dem dampfförmigen Zustande in den flüssigen die Rechnung eine ausserordentliche Verminderung der sogenannten Molekularsphäre oder der „Stosskugel" ergiebt; sie geht z. B. für Wasser auf den tausendsten Teil zurück. Der Verf. findet in diesem Ergebnis eine Aussicht, die Gesetze des osmotischen Druckes kinetisch abzuleiten, was bisher bekanntlich auf unüberwindliche Schwierigkeiten gestossen war, und zeigt ausserdem, dass auch andere Zahlen sich hieraus in einiger Übereinstimmung mit der Erfahrung gewinnen lassen.

Auf die Einzelheiten der Ableitungen kann bei dem grossen Umfange der Schriften und ihrem mathematischen Charakter nicht eingegangen werden. Dem Verfasser haben wir jedenfalls für die begonnene strenge Untersuchung dankbar zu sein. *W. O.*

---

90. Beschreibung einiger einfachen Apparate zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Stoffe in verdünnter Lösung von G. Guglielmo (Rendic. Acc. Lincei (5) **5**, 395—403. 1896). Ein zweischenkliges *U*-Rohr ist einerseits durch einen Stopfen mit Gummischlauch geschlossen, andererseits zu einer Kugel aufgeblasen, über der sich eine oben erweiterte Kapillare erhebt. Die Kapillare kann durch eine aus einem dünnen und einem stärkeren Draht zusammengesetzte einfache Stöpselvorrichtung verschlossen werden; wenn auch ein solcher Verschluss nicht sehr dicht schliesst, so dichtet er sich durch die in das *U*-Rohr gebrachte Flüssigkeit genügend für die zu beobachtenden geringen Druckunterschiede.

In das *U*-Rohr bringt man die zu untersuchende Lösung; dieses selbst wird in einen Siedeapparat gebracht, der das reine Lösungsmittel enthält und nach Art der Apparate für die Siedepunktsbestimmung an Thermometern eingerichtet ist. Man bringt das *U*-Rohr auf die Siedetemperatur und erzeugt durch Saugen am Schlauch eine Dampfblase; dann stellt sich die Lösung gemäss dem Unterdruck ihres Dampfes gegenüber dem reinen Lösungsmittel im äusseren Schenkel entsprechend niedriger ein, und man kann die Dampfdruckverminderung unmittelbar ablesen.

Zur Berechnung ist die Dichte der Lösung erforderlich; diese kann mittels der Westphalschen Wage an der heissen Flüssigkeit genommen werden. Den Fehler der oberflächlichen Konzentrationsänderung im Dampfraum beseitigt man durch Bewegung. Sehr erheblich ist der Fehler durch die stets im Dampfraume vorhandene Luft; um ihn zu korrigieren, wird der Dampf durch Abkühlen verdichtet und das Volum der Luft in der Kapillare abgelesen, deren Querschnitt gemessen sein muss. Man kann die Luftblase dann durch die Kapillare entfernen, doch pflegt sich bei der Wiederholung der Messung eine neue zu zeigen, so dass die Korrektur immer angebracht werden muss. Endlich ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Flüssigkeit im Dampfmantel genau denselben Siedepunkt hat, wie die als Lösungsmittel benutzte, bez. ist der Unterschied durch einen Versuch mit dem reinen Lösungsmittel im *U*-Rohr zu ermitteln.

Die vom Verf. mitgeteilten Zahlen, die sich auf wässerige Lösungen beziehen, zeigen eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung. So wurde das Molekulargewicht des Zuckers 350, 346, 350, 351 statt 342 gefunden. Dabei sind allerdings diese Zahlen

bereits Mittelwerte aus je 3 bis 6 Ablesungen an derselben Lösung, die vom Mittel beiderseits bis auf 5 % abweichen. Doch giebt der Verf. an, dass diese Zahlen mit einem vorläufigen Apparate ohne besondere Sorgfalt erhalten worden sind. Die Korrektur wegen der Luft im Dampfe ist immer ziemlich beträchtlich und steigt in einzelnen Fällen auf die Hälfte des schliesslichen Wertes an; da sie aber für dieselbe Versuchsreihe ziemlich verschiedene (für jeden folgenden Versuch kleinere Werte) zeigt, ohne dass ein Einfluss davon auf das Ergebnis sichtbar wird, so scheint sie in der That mit genügender Sicherheit angebracht werden zu können. *W. O.*

---

91. Vollständige Erstarrungskurven binärer Legierungen aus Silber oder Kupfer mit anderen Metallen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Phil. trans. A **189**, 25—70. 1897). Nach einer Übersicht der möglichen Fälle binärer Schmelzen, wie sie bei nichtmetallischen Gemengen beobachtet worden sind, und einer kurzen Rekapitulation der früher beschriebenen experimentellen Methode (Anwendung eines Platin-Widerstandsthermometers) werden die erhaltenen Messungen in Zahlen und Kurven mitgeteilt, die sich auf vollständige Reihen von Gemischen, nicht nur mehr auf verdünnte Lösungen beziehen.

Für Kupfer-Silber wurde ein schönes Beispiel des einfachsten Falles gefunden, indem beiderseits die Schmelzpunkte mit dem Gehalt an dem anderen Metall fast geradlinig abnehmen, und sich im eutektischen Punkte scharf schneiden. Der letztere Punkt wurde mit besonderer Sorgfalt untersucht und ergab den Schnitt unter einem bestimmten Winkel mit grösster Deutlichkeit. Silber-Blei gab eine erst nach unten konvexe, dann konkave Verbindungslinie zwischen beiden Endpunkten, ähnlich dem Verhalten zweier isomorpher Stoffe. Doch geht diese Kurve nicht bis zum reinen Blei, denn über 80 % Blei hinaus liess sich kein bestimmter Schmelzpunkt ermitteln, und ganz kleine Mengen Silber (bis 5 %) verursachen in Blei die gewöhnliche Schmelzpunktserniedrigung. Ganz ähnlich verhält sich Silber-Zinn, nur dass in diesem Falle die ersten 4 % Silber im Zinn die Schmelzpunktserniedrigung hervorbringen, und von dort ab der Schmelzpunkt ziemlich stetig bis zu dem des Silbers steigt. Von 55 bis 95 % Zinn erscheint der „zweite Erstarrungspunkt“ (der des eutektischen Gemisches).

Die Blei-Kupfer-Kurve besteht aus zwei gekrümmten Teilen, die zwischen sich ein horizontal verlaufendes Stück haben: das Zeichen einer Trennung der Legierung in zwei nicht mischbare Anteile.

Die Kupfer-Zinn-Kurve zeigt sehr verwickelte Verhältnisse, die aus den Schmelzpunkten allein aufzuklären kaum gelingen wird. Die Verf. erörtern in einiger Ausführlichkeit die ziemlich reichliche Litteratur über den Gegenstand, ohne indessen zu eindeutigen Schlüssen zu kommen.

Silber-Antimon giebt eine aus drei fast geraden Stücken zusammengesetzte Kurve. Der erste Winkel liegt bei Ag_3Sb, das Minimum, ein gewöhnlicher eutektischer Punkt zwischen dieser Legierung und reinem Antimon, bei 42 % Silber.

Wismut scheint sich gegen Silber ganz ähnlich zu verhalten, wie Antimon, ist aber nur unvollständig untersucht worden.

Von den anderen Legierungen zeigt Nickel in Kupfer und Eisen in Kupfer ein sofortiges Aufsteigen des Schmelzpunktes. Im zweiten Falle tritt bei 15 % ein horizontaler Teil ein, zum Zeichen, dass sich zwei Schichten bilden.

Silber zeigt mit Blei und Gold ansteigende Schmelzpunkte, vermutlich wegen Isomorphismus. Thallium verhält sich dagegen dem Silber gegenüber normal, obwohl man vielleicht bei ihm noch eher Isomorphismus erwarten möchte.

Die letztgenannten Legierungen sind nur unvollständig untersucht worden, und die Verf. behalten sich eingehendere Mitteilungen vor. *W. O.*

---

92. Über elektrolytische Verschiebungen in Lösungen und Lösungsgemischen von F. Kohlrausch (Sitzungsber. Berl. Ak. **46,** 1233—1241. 1896). Die Abhandlung enthält die Gleichungen, welche für die Konzentrationsänderungen gültig sind, die infolge eines elektrischen Stromes in einer Lösung auftreten, die verschiedene Elektrolyte enthält. Nach der Aufstellung der allgemeinen Gleichungen, in denen insbesondere die Ionenbeweglichkeiten selbst als Funktionen der Konzentration betrachtet werden (dass auch die Ionenzahlen selbst Funktionen der Konzentrationen sind, wäre vielleicht auch zu berücksichtigen), werden einzelne Anwendungen gemacht. So ergiebt sich zunächst, dass im Inneren der Lösung nie ein Überschuss von positiven oder negativen Ionen durch den Strom entstehen kann. Ferner werden die einfacheren Fälle eines einzigen Elektrolyts und einer einzigen Richtung der Konzentrationsänderung entwickelt. Nimmt man an, dass die Überführungszahl sich linear mit der Konzentration ändert, so ergiebt sich, dass durch den Strom die Konzentrationen mit gleicher Geschwindigkeit verschoben werden, und zwar in der Stromrichtung oder entgegen, je nachdem die Überführungszahl des Kations mit der Konzentration sich in gleichem oder entgegengesetztem Sinne ändert.

Setzt man (für verdünnte Lösungen) die Überführungszahlen konstant, so ergiebt sich, dass, wenn bei gleicher relativer Zusammensetzung des Elektrolyts nur seine Gesamtkonzentration wechselt, diese durch den Strom nicht verändert wird.

Eingehender wird noch der Fall zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion in verdünnter Lösung behandelt, wegen der von Lodge und Wetham (**19,** 172) gemachten Anwendung zur unmittelbaren Bestimmung der Ionen-Geschwindigkeit. *W. O.*

---

93. Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft von L. Boltzmann (Wied. Ann. **60,** 231—247. 1897). Der Verf. beschäftigt sich mit den schon den griechischen Philosophen aufgestossenen Schwierigkeiten des Überganges vom Punkt zur Stetigkeit, und da er ihn unvollziehbar findet, so schreibt er nicht nur den räumlichen Dingen, sondern auch der Zeit eine unstetige Beschaffenheit zu, indem er sie als aus Atomen bestehend ansieht. Darauf beruht denn auch seine Überzeugung von der Notwendigkeit des Atomismus. *W. O.*

---

94. Über Entladungsstrahlen und einige Beziehungen derselben zu den Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen von M. W. Hoffmann (Wied. Ann. **60,** 269—299. 1897). Bei elektrischen Funkenentladungen hat E. Wiedemann (Ztschr. f. Elektrochemie **2,** 159. 1895) eine Art von Strahlen beobachtet, die sich durch einige Eigenschaften von den bisher bekannten Arten unterscheiden. Insbesondere haben sie die Eigenschaft, gewisse feste Lösungen so zu ändern, dass sie hernach

Thermoluminiszenz zeigen, d. h. durch schwaches Erwärmen zum Leuchten gebracht werden. Als geeignetstes Material erwies sich Gips, dem man eine geringe Menge gelösten Mangansulfats zusetzt und dann gut ausglüht; die Leuchtfarbe ist grün. Die beobachteten Ergebnisse fasst der Verf. folgendermassen zusammen:

Der Entladungsfunken enthält eine besondere Art von Strahlen, welche unter gewöhnlichen Umständen keinen festen Körper zu durchdringen vermögen, deren Energie aber so gross und so beschaffen ist, dass sie ebenso wie die Kathodenstrahlen Luminiszenz erregende Eigenschaften besitzen.

Die Helligkeit der durch die Entladungsstrahlen erregten Thermoluminiszenz von $CaSO_4 + MnSO_4$ wächst erst schnell, dann langsam mit der Expositionszeit und nähert sich einem Maximum.

Das bei verschiedener Stärke der Erregung erreichte Maximum ist gleich.

Bei relativ kurzen Expositionszeiten können wir eine schwache, langdauernde Bestrahlung durch eine starke, kurz anhaltende ersetzen, und zwar ist die Stärke der Erregung nahezu proportional der Intensität der Erregung und ihrer Zeitdauer.

Die Entladungsstrahlen gehen von allen Stellen der Entladungsbahn aus, etwas stärker aber von der Kathode.

Die Natur der Elektroden hat keinen merklichen Einfluss.

Die Entladungsstrahlen pflanzen sich im wesentlichen geradlinig fort.

Reflexion an festen Körpern liess sich nicht nachweisen.

Die Intensität ist abhängig von der Art der Entladung; sie nimmt etwas schneller wie das Quadrat der Entfernung ab.

Verschiedene Gase, O_2, CO_2, absorbieren sie in hohem Grade.

In gewissen Gasen, H_2, NH_3, ist die Ausbildung der Entladungsstrahlen im Verhältnis zu der in der Luft besonders begünstigt.

Die in Wasserstoff erregten Entladungsstrahlen besitzen die Eigenschaft, eine schwache Thermoluminiszenz auch an mit Quarz oder Flussspat bedeckten Stellen der empfindlichen Substanz zu erregen; deren Helligkeit ist unabhängig von der Schichtdicke. Wir haben hier vielleicht transformierte Endladungsstrahlen vor uns.

In den Büschelentladungen waren keine Entladungsstrahlen nachzuweisen.

Auch bei niederen Drucken gehen von der Entladung Endladungsstrahlen aus, deren Intensität mit wachsender Verdünnung zunimmt.

Sie gehen auch im Vakuum von der ganzen Entladung aus, sowohl von dem Glimmlicht an der Kathode, wie von der positiven Lichtsäule.

In Sauerstoff und Kohlensäure wird nur bei tieferen Drucken Thermoluminiszenz erregt.

Ablenkung durch den Magnet konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei tieferen Drucken erzeugte Entladungsstrahlen gewinnen allmählich die Fähigkeit, die Körper gemäss der Dichte zu durchdringen; in welche Art von Strahlen sie dann übergehen, wurde noch nicht festgestellt. *W. O.*

---

95. Über eine absolute Bestimmung der Ausdehnung des Wassers von M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst (Wied. Ann. **60**, 340—349. 1879). Nach der Methode der kommunizierenden Röhren wurde die Ausdehnung des Wassers unabhängig von der irgend eines festen Körpers gemessen. Die Ergebnisse der sehr eingehenden Untersuchungen, deren Einzelheiten in den „Wissenschaftlichen Ab-

handlungen" der Reichsanstalt dargelegt werden sollen, sind in der nachstehenden Tabelle enthalten.

	Dichte	Volum	
0	0·9998679	1·0001321	
3·98	1·0000000	1·0000000	
10	0·9997272	1·0002728	
15	0·9991263	1·0008745	
20	0·9982298	1·0017733	
25	0·9979714	1·0029372	
30	0·9956732	1·0033456	
35	0·9940576	1·0059779	
40	0·9922417	1·0078190	*W. O.*

---

96. Über ein Thermometer für sehr tiefe Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **60,** 463 bis 467. 1897). Das von Holborn und Wien (**22,** 284) beobachtete Flüssigbleiben des Petroläthers (Siedp. 33°, sp. G. bei 17° = 0·6515) bei sehr tiefen Temperaturen gab Veranlassung, Thermometer mit diesem zu füllen und auf ihr Verhalten bei niedersten Temperaturen zu prüfen. Es ergab sich, dass wie gewöhnlich die Ausdehnung bei niedriger Temperatur geringer wird, doch wurden die Unterschiede bei niedrigen Temperaturen kleiner. Die gesamte Volumverminderung ist sehr beträchtlich; von 30° bis — 189° beträgt sie etwa 1/4 des Volums bei 30°. Gegebenenfalls wird man also die Flüssigkeit ganz gut in Thermometern für tiefe Temperaturen benutzen können. *W. O.*

---

97. Über die Einwirkung der Salzsäure auf metallisches Natrium bei niederen Temperaturen von E. Dorn und B. Völlmer (Wied. Ann. **60,** 468—477 1897). Um Aufklärung über den von R. Pictet herrührenden Versuch, nach welchem bei — 80° Natrium von Salzsäure nicht angegriffen wird, zu erhalten, wurden zunächst Messungen der Leitfähigkeit bis zu niedrigen Temperaturen durchgeführt. Sie ergaben die Leitfähigkeit $\lambda \times 10^{-8}$ für Salzsäure von 24·3%.

Temp.	Leitf.
18·09	6875
14·51	6503
— 15·2	3680
— 20·4	3228
— 28·0	2600
— 47·7	1340
— 58·8	791
— 79·1	215
— 80·9	193
— 82·2	181

Die Leitfähigkeit nimmt also bis auf etwa $^1/_{85}$ ab. Viel geringer, nämlich nur $^1/_8$, erwies sich die Änderung bei Chlorlithium in Methylalkohol, wo sie 82·5 bei 14·12° und 10·12 bei — 78·4° war.

Um zu sehen, ob diese grosse Änderung mit einer starken Zunahme der inneren Reibung in Beziehung steht, wurde diese bestimmt. Es ergab sich, dass sie bei Salzsäure noch mehr zunahm, als der Widerstand, nämlich wie 1 : 55; die Chlorlithiumlösung zeigte das Verhältnis 1 : 8·2, ähnlich der Leitfähigkeit.

Ferner wurde die elektromotorische Kraft einer Natriumplatinkette in Salzsäure gemessen; sie war bei — 80° 3·018 Volt. Zink-Platin in Salzsäure hatte 1·450 bei 13° und 1·187 bei — 80°. Die Trägheit des Natriums kann also nicht von stark vermindertem Lösungsdruck herrühren. Die Berechnung aus der Wärmetönung der Reaktion $Na + HClAq = NaClAq + H$ führt zu 2·61 Volt, also einem weit kleineren Wert. (Der grosse Wert der beobachteten Kette dürfte wohl daher rühren, dass der am Platin vorhandene Luftsauerstoff sich beteiligt hat. Denn da nach der Messung am analogen Zinkelement der Temperaturkoëffizient positiv ist, so wäre nur eine Abweichung in entgegengesetzter Richtung möglich. Ref.)

Aus alledem schliessen die Verf., dass es sich beim Versuch von Pictet nicht um eine Aufhebung, sondern nur um eine starke Verzögerung der Reaktion handelt, und sie bestätigen diese Auffassung durch den Nachweis von Natrium in der Salzsäure, die mit dem Metall ohne scheinbare Reaktion in Berührung gewesen war.

(Der Ref. darf vielleicht hierzu bemerken, dass er, als er den Versuch zum ersten Male auf der Nürnberger Naturforscherversammlung von R. Pictet ausgeführt sah, alsbald die gleiche Auffassung ausgesprochen hatte, die er namentlich durch das exponentielle Temperaturgesetz der Reaktionsgeschwindigkeiten, welches für einigermassen niedrige Temperaturen ausserordentlich geringe Geschwindigkeiten erwarten lässt, begründete.) *W. O.*

---

98. Eine neue Formel für Spektralwellen von J. J. Balmer (Wied. Ann. **60**, 380—391. 1897). Der Verf. hat selbständig eine Formel gefunden, die mit der 1890 von Rydberg (**5**, 229) gegebenen im wesentlichen übereinstimmt, wie er selbst in einem Nachtrage bemerkt. *W. O.*

---

99. Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs von A. Coehn (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 424—425. 1897). Der Verf. hatte früher Beobachtungen über die elektrolytische Lösung des Kohlenstoffs in Schwefelsäure mitgeteilt (**21**, 520), aus denen er vermutete, dass der Kohlenstoff als Ion (und zwar, da er an der Anode gelöst, an der Kathode ausgeschieden wird, als Kation. Ref.) funktionieren kann. Er hat weiter unternommen, das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs festzustellen und ist durch Auflösungsversuche zu der Zahl $3 = 12/4$ gelangt.

(Das Ergebnis kann nur so gedeutet werden, dass aus der Kohle an der Anode sich entweder Kohlendioxyd gebildet hat, oder ein Stoff, der die Zusammensetzung $CO_2 + xH_2O + yH_2SO_4$ hat, wo x oder y auch null sein kann. In jedem anderen Falle müsste die an der Anode gelöste Kohlenstoffmenge grösser sein. Ref.) *W. O.*

---

100. Untersuchungen über die Magnetisierung des krystallisierten Magneteisensteines von P. Weiss (Journ. de Phys. (3) **5**, 435—453. 1896). Bei der Untersuchung dünner Platten, die nach verschiedenen krystallographischen Richtungen geschnitten waren, ergaben sich in allgemeinen Verschiedenheiten je nach der Richtung; die Maxima und Minima zeigten durchaus die Zahl und gegenseitige Lage, welche den Symmetrieverhältnissen entsprechen. Parallel den Oktaëderflächen war die Magnetisierung von der Richtung unabhängig.

Die Erscheinungen liessen sich nachbilden durch ein Drahtnetz aus rechtwinkligen gleich starken Fäden, welches sich ähnlich verhielt, wie Magnetitplatten parallel den Würfelflächen. *W. O.*

---

101. Lösungen von Flüssigkeiten und festen Körpern in Gasen von P. Villard (Journ. de Phys. (3) **5**, 453—461. 1896). Bringt man in eine Röhre einen Tropfen Brom und fügt gepressten Sauerstoff hinzu, so löst sich in diesem eine grössere Menge Brom auf, als bei gleicher Temperatur in demselben Raum als gesättigter Dampf vorhanden wäre. Die Erscheinung lässt sich schon von 5 Atm. ab bemerken und wird bei einigen hundert Atm. sehr stark; bei 300 ist die Färbung die einer mindestens sechsmal dickeren Schicht gesättigten Dampfes. Beim Vermindern des Druckes schlägt sich Brom in Tröpfchen nieder. Luft wirkt etwas schwächer, Wasserstoff sehr schwach. (Aus allgemeinen Gründen muss man annehmen, dass der Dampfdruck einer komprimierten Flüssigkeit grösser ist, als unter gewöhnlichen Umständen; doch zeigt die Abhängigkeit von der Natur des Gases, dass die hier beobachteten Erscheinungen in der That wenigstens zum Teil wirkliche Lösungserscheinungen sind. Ref.)

Jod verhält sich ähnlich dem Brom, aber minder deutlich.

Kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten gegenüber ist Methan ein sehr wirksames Lösungsmittel; Äthylchlorür löst sich im fünf- bis sechsfachen Volum bei weniger als 20 Atm. Auch kann man sichtbare Mengen Kampfer und Paraffin lösen, ebenso Jod.

In Äthylen löst sich Jod und Paraffin mit grosser Leichtigkeit, ebenso Stearinsäure (ein Stück einer Kerze) und Kampfer. Über 150 Atm. wird der nichtgelöste Teil des letzteren flüssig, indem er sein Volum vermehrt, und mischt sich dann bald in allen Verhältnissen mit dem Äthylen.

Kohlensäure und Stickoxyd lösen deutlich Jod und Brom, und zwar etwas leichter, als Sauerstoff.

Bringt man Äthylchlorid mit Methan unter Druck zusammen, so beobachtet man Erscheinungen, die durchaus an die kritischen erinnern, wie bereits mehrfach bemerkt worden ist. Bei einem gewissen, ganz bestimmten Drucke wird die Grenzfläche zwischen beiden unbestimmt, und es beginnt eine sehr langsame Diffusion. Rührt man dabei beständig um, so ändert sich das Volum des Chlormethyls in einem oder im anderen Sinne, je nachdem von vornherein wenig oder viel Flüssigkeit vorhanden war, und man kann meist den kritischen Zustand nicht beobachten, weil entweder die Flüssigkeit ganz verschwunden war, oder weil sie die ganze Röhre ausfüllte; das beweist das Vorhandensein eines kritischen Volums.

Wenn ein dissociierender fester Stoff einen bei gewöhnlichem Druck gasförmigen Dampf ausgiebt, so kann der Dissociationsdruck nicht weiter wachsen, als bis zum Verflüssigungsdruck des Dampfes bei der betreffenden Temperatur; die obere Grenze für die Existenz des Stoffes ist also durch die Temperatur ge-

geben, bei welcher der Dissociationsdruck gleich dem Dampfdruck des Zersetzungsprodukts geworden ist. Durch die Gegenwart eines lösenden Gases kann aber der Partialdruck oder die Dichte des gesättigten Dampfes gesteigert werden, und dadurch kann auch die Existenzgrenze des dissociierbaren Stoffes hinausgeschoben werden. So zerfällt Bromhydrat bei 6·0° im leeren Raume; in Luft unter Atmosphärendruck erst bei 6·8 oder 7° und bei 150 Atm. nicht unter 20°. Wasserstoff bei 200 Atm. lässt wegen seiner geringeren Lösefähigkeit nur 9° erreichen.

Durch diesen Umstand sind die Dissociationserscheinungen ein sehr scharfes Reagens für die Lösefähigkeit der Gase. *W. O.*

---

102. Über die Berechnung der Leitfähigkeit von Elektrolyten von J. G. Mac Gregor (Trans. Roy. Soc. Canada **2** (3) 65—82. 1896). Der Aufsatz enthält in durchsichtiger und systematischer Form eine Darstellung der bekannten Theorie von Arrhenius (**2,** 284) über das Gleichgewicht zwischen mehreren Elektrolyten. Es werden nacheinander die Fälle erörtert, in denen zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, mehrere Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion, zwei und drei Elektrolyte mit lauter verschiedenen, und beliebig viele Elektrolyte mit lauter verschiedenen Ionen vorliegen. In jedem Falle, und zuletzt allgemein wird der Nachweis geführt, dass durch Messungen der Leitfähigkeit der Bestandteile in Funktion des Volums und der des Gemisches genügend Gleichungen erhalten werden, um die Aufgabe eindeutig zu lösen. Wie die Rechnung auf graphischem Wege bequem zu führen ist, hat der Verf. an anderer Stelle (**21,** 166) gezeigt. *W. O.*

---

103. Photometrische Untersuchungen von O. Lummer und E. Brodhun (Ztschr. f. Instr. **16,** 299—307. 1896). Es wird ein Apparat beschrieben, der die Abschwächung eines gegebenen Lichtes in bekanntem und mit genügender Genauigkeit messbarem Masse durch eine rotierende Kreisscheibe mit verstellbarem Sektorausschnitt gestattet. Gleichzeitig wurde eine Prüfung des Talbotschen Gesetzes vorgenommen, nach welchem der Lichteindruck bei periodisch wechselnder Beleuchtung allein durch das gesamte Energieintegral unabhängig von der Verteilung in der Zeit bestimmt wird; das Ergebnis war eine Bestätigung des Gesetzes innerhalb der durch photometrische Methoden gestatteten Genauigkeit von weniger als 0·5 %.

Da die einfache Anordnung mit feststellbaren Sektoren nicht gestattet, die Lichtstärke während der Beobachtung zu ändern, so wurde ein Apparat gebaut, welcher die Änderung des Ausschnittwinkels unter der Drehung ermöglichte, und wie sie ähnlich schon früher konstruiert worden waren. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor. Da der Mechanismus toten Gang hat, so ist für die Ablesung das Anhalten des Apparates nötig. Die Genauigkeit ist dann dieselbe, wie die mit dem einfacheren Apparat erreichte. *W. O.*

---

104. Die Chemie des Cyanidverfahrens von G. Bodländer (Ztschr. f. angewandte Chemie 1896, Heft **19,** 5 S.). Bekanntlich werden gegenwärtig sehr grosse Mengen Gold durch Ausziehen mit Cyankaliumlösung gewonnen. Über die Frage, ob dabei Wasserstoff entwickelt oder durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, sind

die Meinungen geteilt. Der Verf. erweist durch Versuche mit und ohne Luftzutritt, dass der freie Sauerstoff für den Vorgang nötig ist.

Bei diesem Vorgange entsteht, wie bei den meisten Metallauflösungen unter Mitwirkung von freiem Sauerstoff, Wasserstoffhyperoxyd in merklicher Menge. Durch Ausführung der Oxydation bei Gegenwart von Ätzkalk, der unlösliches Calciumhyperoxyd bildet, oder von Indigkarmin, welcher durch den „aktivierten" Sauerstoff oxydiert wird, ergab sich, dass der primäre Vorgang nach der Gleichung verläuft:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2.$$

Es wird also wie immer die Hälfte des Sauerstoffes aktiviert.

Zum Schluss weist der Verf. mit Recht darauf hin, dass auch der Vorgang der Goldextraktion durch Cyankalium nur durch die Dissociationstheorie auf Grund der komplexen Beschaffenheit des Kaliumgoldcyanürs verstanden werden kann. Es kann hinzugefügt werden, dass sich wie Cyankalium jeder andere Stoff verhalten wird, welcher fähig ist, mit Gold ein komplexes Salz zu bilden. Über die Möglichkeit der Auflösung des Goldes durch ein solches Salz giebt am einfachsten das Elektrometer Auskunft. *W. O.*

---

105. Über die Formel von Becquerel bezüglich der magnetischen Drehung der Polarisationsebene von E. van Aubel (Journ. de Phys. (3), **5**, 509—511. 1896). Für analoge Stoffe hat Becquerel die folgende Beziehung aufgestellt: Ist R die magnetische Drehung, und n der Brechungskoëffizient, so ist $\frac{R}{n^2(n^2-1)}$ eine Konstante. An den Messungen von Rodger und Watson (**19**, 323) hat der Verf. Rechnungen ausgeführt, wieweit die Grösse für denselben Stoff bei veränderlicher Temperatur konstant bleibt. Das Ergebnis ist negativ; die Funktion zeigt einen unzweifelhaften Gang, indem sie mit steigender Temperatur zunimmt: beim Wasser geht sie von 944 bis 987 zwischen 0° und 100°, beim Schwefelkohlenstoff von 945 bis 975 von 0 bis 40. Ebenso ergiebt sich für verschiedene Gläser aus den Jenaer Werkstätten, die von du Bois (Wied. Ann. **51**, 547) gemessen worden sind, ein bedeutendes Schwanken derselben Grösse; die Werte gehen von 472 bis 966. Von einer allgemeineren Gültigkeit des Gesetzes kann also nicht die Rede sein. *W. O.*

---

106. Ein neuer Polarisationsapparat von H. Heele (Ztschr. f. Instr. **16**, 269—272. 1896). Die wesentlichste Eigentümlichkeit des Apparates, der zu der Klasse der Halbschattenapparate gehört, besteht darin, dass das Gesichtsfeld durch den umdrehenden Quarz nicht in zwei Hälften, sondern in ein kreisförmiges Mittelfeld und einen umgebenden Ring geteilt wird, wodurch anscheinend die Empfindlichkeit merklich gewinnt.

Man wird das gleiche Prinzip voraussichtlich leicht bei der Erzeugung des Halbschattenfeldes mit Hilfe einer Zuckerlösung in einem geeigneten Gefäss (vgl. **21**, 455) anwenden können. *W. O.*

---

107. Die Superoxyde in Beziehung zum periodischen System der Elemente von A. Piccini (Ztschr. f. anorg. Chemie **12**, 169—179. 1896). Zwischen den Ansichten, die dem periodischen System zu Grunde liegen, und der Existenz der Superoxyde vieler Metalle besteht ein Widerspruch, da die letzteren eine grössere

Valenz ergeben, als der systematischen Stellung der Elemente entspricht. Der Verf. geht von der Überzeugung aus, dass dieser Widerspruch jedenfalls muss beseitigt werden können, und kommt zu der Ansicht, „dass in den Peroxyden das Element X nicht in einer höheren Oxydationsstufe sei, sondern dass sich der Sauerstoff in einer niederen Verbindungsform befindet". Zur Begründung dieser Annahme weist er auf die Thatsache hin, dass die Hyperoxyde die Eigenschaft haben, durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln unter Abgabe von freiem Sauerstoff reduziert zu werden, und erörtert die hierbei auftretenden Erscheinungen unter dem Gesichtspunkt, dass immer zuerst höhere Oxyde gebildet werden, die dann freiwillig zerfallen.

Nach der Meinung des Ref. lässt sich eine derartige Frage nach den bisher üblichen molekular-formalen Betrachtungen überhaupt nicht entscheiden. Ob bei der Wechselwirkung zweier Oxydationsmittel freier Sauerstoff entsteht, ist allein davon abhängig, ob der freie Sauerstoff ein niedrigeres chemisches Potential hat, als das ursprüngliche System. Ist das der Fall (und liegt eine genügende Reaktionsgeschwindigkeit vor, was eine ganz davon unabhängige Frage ist), so hat die Entwicklung des Sauerstoffes aus einem solchen System nichts mehr verwunderliches, als die aus erhitztem Kaliumchlorat. *W. O.*

---

108. Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride von A. Piccini (Ztschr. f. anorg. Chemie **10**, 438—445. 1895). Aus den Mitteilungen dieser Arbeit ist bemerkenswert, dass das Ammoniumtitanofluorid $3NH_4 \cdot TiFl_6$ nach dem Befeuchten mit konzentrierter Lösung von Fluorammonium und mit Alkohol an der Luft freiwillig in Ammoniumoxypertitanfluorid, $3NH_4 \cdot TiO_2Fl_5$, übergeht. Der Sauerstoff in dieser den Peroxyden zugezählten Verbindung hat also offenbar ein niedrigeres Potential, als der freie Sauerstoff der Luft. *W. O.*

---

109. Über die Oxydationskraft der Gewebe von A. Medwedjew (Archiv f. d. gs. Physiologie **65**, 249—277. 1896). Nach einer geschichtlichen Einleitung, die eine sehr erwünschte Übersicht der Frage enthält, beschreibt der Verf. seine eigenen Versuche. Diese wurden mit Salicylaldehyd und Lösungen angestellt, die aus den untersuchten Geweben durch physiologische Kochsalzlösung (0·75 %) bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen worden waren. Das Gemisch beider Reagentien kam in einen Thermostat und wurde täglich zweimal mit Luft geschüttelt; die gebildete Salicylsäure wurde ausgeschüttelt und auf kolorimetrischem Wege bestimmt.

Aus der Gesamtheit der angestellten Versuche (mit Kalbsleber) zieht der Verf. den Schluss, dass die Menge der in der Volumeinheit gebildeten Salicylsäure (oder die Menge des oxydierten Salicylaldehyds) proportional dem Quadrat des Oxydationsferments und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salicylaldehyds ist.

In einer theoretischen Schlussbetrachtung schildert der Verf. zunächst die bisherigen Anschauungen über die fraglichen Vorgänge. Nach der einen handelt es sich um eine Steigerung der oxydierenden Thätigkeit des freien Sauerstoffes durch das Gewebe, nach der anderen um eine Einwirkung des Gewebes auf den zu oxydierenden Stoff. Der Verf. macht hierzu die charakteristische Bemerkung:

„Ich muss gestehen, dass ich nicht sehe, wie ich von jeder einzelnen dieser Theorien zu den zu erklärenden Thatsachen übergehen könnte." Er fasst seinerseits die Sache so auf, dass der im Gewebesauszug enthaltene wirksame Stoff sowohl sich mit dem Salicylaldehyd vereinigt, wie auch mit dem freien Sauerstoff. Dadurch würde sich erklären, dass die oxydierende Wirkung proportional dem Quadrat der Konzentration der organischen Substanz aus dem Gewebe zunimmt.

Der Ref. möchte hierzu zunächst bemerken, dass von einer „Aktivierung" des Sauerstoffes durch Gewebe in solchem Sinne, dass sein Oxydationspotential gesteigert wird, aus energetischen Gründen nie die Rede sein kann; was allein katalytisch gesteigert werden kann, ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Bemerkung wendet sich, wie ersichtlich, nicht gegen die Ansichten des Verfassers, sondern gegen die der älteren Physiologen, die sich zur Frage geäussert haben. Was aber die mitgeteilten Versuche anlangt, so ist deren Verlauf offenbar im höchsten Masse von dem Gehalt der Flüssigkeiten an freiem Sauerstoff, bez. von der Geschwindigkeit, mit der sich der verbrauchte Teil in den Versuchslösungen erneute, abhängig. Nach Versuchen, die im Laboratorium des Ref. im Gange sind, ist auf diesen Umstand für die Gewinnung zuverlässiger Beobachtungen das grösste Gewicht zu legen; das bei den vorliegenden Versuchen eingehaltene Verfahren, die Lösungen zweimal täglich mit Luft zu schütteln, erscheint in hohem Masse der Kontrolle, bez. der Verbesserung bedürftig. Auch wäre vor allen Dingen der Verlauf des Vorganges in der Zeit zu erforschen; die zu gleichen Zeiten gebildeten Reaktionsprodukte geben ein so rohes Mass der Geschwindigkeit, dass sie nicht als Grundlage eines mathematischen Ausdruckes dienen können. Viel geeigneter sind dazu die für gleiches Reaktionsergebnis erforderlichen Zeiten, die den wirklichen Geschwindigkeitskonstanten meist hinreichend nahe umgekehrt proportional sind. *W. O.*

---

110. Über das sogenannte Magnesiumhypojodit von J. Walker und S. A. Kay (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1896, 235—248). Wenn Magnesia mit Jodlösung geschüttelt oder bei Gegenwart von Jod gefällt wird, so entsteht ein rötlich brauner Niederschlag, der im wesentlichen die Reaktionen des freien Jods zeigt, dies aber auffallend fest gebunden enthält. Man erhält ihn auf sehr verschiedene Art, indem nur Magnesia und freies Jod zusammenzukommen brauchen. Der Stoff giebt geringe Mengen Joddampf ab, denn bringt man ihn neben reine Magnesia unter eine Glocke, so wird diese auch braun gefärbt. Doch war nach mehreren Stunden dauernder Erhitzung auf 350° noch Jod in erheblicher Menge im Stoffe geblieben.

Die chemische Untersuchung erwies, dass bei einer Wechselwirkung der beiden Stoffe in wässeriger Lösung eine teilweise chemische Reaktion unter Bildung von Jodid und Jodat stattfindet. In Chloroform findet bei sorgfältigem Ausschlusse von Feuchtigkeit keine solche Wirkung statt, und das Jod verhält sich wie ein Farbstoff, der von einer Faser aufgenommen wird. Als feste Lösung fassen die Verf. den Stoff nicht auf, denn da zwischen der Konzentration in der Magnesia C_1 und der im Chloroform C_2 wie in den ähnlichen Fällen eine Beziehung $C_1 : \sqrt[n]{C_2} =$ = konstant besteht, wo n meist ziemlich gross ist, so würde dies verlangen, dass in der Lösung polymolekulare Zustände des gelösten Stoffes vorhanden sein müssten. Dies ist aber in den meisten untersuchten Fällen ausgeschlossen. *W. O.*

---

111. Eine befriedigende Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten mit konstanten Strömen von W. Stroud und J. B. Henderson (Phil. Mag. (5) **43**, 19—57. 1897). Um die Einflüsse der Polarisation bei der Anwendung konstanter Ströme zu vermeiden, bedienten sich die Verf. des (wohl zuerst vom Ref. angegebenen) Mittels, grosse Widerstände und hohe Spannungen zu benutzen, denen gegenüber die von der Polarisation herrührenden Spannungsänderungen verschwinden. Ferner schalteten sie wie Paalzow in zwei Arme der Brücke je einen elektrolytischen Widerstand, so dass die entstehenden Polarisationen sich gegenseitig zum grössten Teil aufhoben; die beiden Widerstände wurden sehr verschieden gemacht und der kleinere durch einen Zusatzwiderstand ergänzt. Die Widerstände waren Kapillaren, die in die seitlichen Stutzen zweier Gefässe von der Gestalt dickwandiger Probiergläser eingeschliffen waren; die Kalibrierung wurde durch Auswägen mit Quecksilber bewerkstelligt, wodurch der Übergang auf spezifische Widerstände in Quecksilbereinheiten alsbald bewerkstelligt werden konnte. Als Badflüssigkeit diente Öl, da Wasserbäder zu grosse Nebenleitung bewirkten. Die Anordnung ist im übrigen so, dass die beiden Zellen bezüglich des Hauptstromes neben, nicht hinter einander geschaltet werden; die elektrolytischen Widerstände hatten etwa 20000, die anderen 1000 Ohm, das d'Arsonval-Galvanometer hatte 300 Ohm, die Spannung war 30 Volt. Damit wurden sehr befriedigende Übereinstimmungen der Messungen an derselben Lösung erhalten, indem die Abweichungen etwa 0·1% betrugen. Verschiedene Lösungen (0·2 *KCl*) gaben aber grössere Abweichungen, deren Quelle nicht aufgeklärt wurde. Die Verf. sprechen schliesslich die Überzeugung aus, dass die beschriebene Methode erheblich bequemer und genauer sei, als die mit Wechselströmen. *W. O.*

---

112. Über die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte von D. Marshall (Phil. Mag. (5) **43**, 27—32. 1897). Nach der früher beschriebenen Methode, die nur dahin abgeändert wurde, dass der Strom durch Nebenschluss zehn Minuten lang konstant erhalten wurde, bevor der eigentliche Versuch begann, wurden folgende Werte der Verdampfungswärme im Vergleich mit Benzol bestimmt:

n-Hexan	79·2 cal.
Methylalkohol	261·6
Ameisensäure	120·4
Methyljodid	45·9
Äthyljodid	47·6
Äthylbromid	58·6
Chloroform	54·8
Tetrachlormethan	46·4
Anilin	113·9

Die Versuche sind mit einem Fehler behaftet, der darin liegt, dass während des anfänglichen Erhitzens der Flüssigkeiten auf die Siedetemperatur durch das Entweichen der absorbierten Luft eine gewisse Menge Dampf mitgenommen wird. Versuche zeigten, dass in der That der entsprechende Verlust ziemlich gross ist, etwa 0·5 g. Doch ergaben dahin gerichtete Messungen, dass dadurch die Verhältniszahlen in geringerem Grade beeinflusst wurden, als durch die übrigen Versuchsfehler.

Auch wurden Versuche gemacht, um aus den Konstanten des benutzten elektrischen Stromes absolute Werte der Verdampfungswärmen zu berechnen. Vier Messungen mit Benzol gaben 93·78, 91·96, 96·80 und 95·58, Mittel 94·53, während frühere Messungen 94·4 ergeben hatten. *W. O.*

---

113. Über die Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften wässeriger Lösungen und ihrem Ionisationszustande von J. G. MacGregor (Phil. Mag. (5) **43**, 46—55 und 99—109. 1897). Da die Dissociationstheorie die Eigenschaften der Lösungen eines Elektrolyts als die Summe der Eigenschaften der beiden Ionen ergiebt, so hat der Verf. versucht, ob sich eine Anzahl von verschiedenen Autoren gemessener Eigenschaften unter dieser Gestalt darstellen lässt. Die Dissociationsgrade der betrachteten Stoffe (grösstenteils einwertige Chloride) wurden aus der Leitfähigkeit ermittelt; die untersuchten Eigenschaften waren: Dichte nach Bender, Wärmeausdehnung nach Bender; Zähigkeit nach Brückner, Oberflächenspannung nach Rother, Brechungskoëffizient nach Bender. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung war in allen Fällen befriedigend. Dasselbe gilt für die Eigenschaften von Lösungsgemischen, die aus diesen hergestellt worden waren, und deren Dissociationszustände in der vom Verf. angegebenen Weise (**21**, 166) auf Grund der Theorie von Arrhenius berechnet wurden. Hieran schliesst sich eine Betrachtung der „korrespondierenden Lösungen", sowie die Darlegung, dass die von vielen Beobachtern bemerkte Ähnlichkeit oder Familienverwandtschaft in dem Verlauf verschiedener Eigenschaften, insbesondere mit der Temperatur, die notwendige Folge der in Bezug auf Ionen und unzersetzten Anteil additiven Eigenschaften der Salzlösungen ist.

Weiter werden die Bedingungen erörtert, in denen auch bei nicht vollständig dissociierten Lösungen die analogen Unterschiede sich nahe konstant zeigen, und es wird untersucht, wie sich die den freien Ionen zukommenden Konstanten sowohl zusammen, wie auch vielleicht einzeln bestimmen lassen. *W. O.*

---

114. Über optisches Drehvermögen von W. J. Pope (Zeitschr. f. Kryst. **27**, 406—415. 1896). Optisches Drehvermögen haben Stoffe 1. nur im amorphen Zustande (Stoffe mit asymmetrischem Kohlenstoff), 2. nur im krystallinischen Zustande (Quarz u. s. w.), 3. Stoffe in beiden Zuständen. Die Klasse 2. kann noch in solche geschieden werden, welche infolge einer komplexen Zwillingsstruktur drehen, wie das Glimmerpräparat von Reusch, und in solche, bei denen die Drehung eine Eigenschaft der einfachen Krystalle ist. Auch die Klasse 3. kann eingeteilt werden a) in Stoffe, die wegen Pseudosymmetrie drehen, und b) in solche, bei denen die Drehung spezifisch ist. Zu 3a ist Strychninsulfat zu rechnen, zu 3b Matikodampfer, Rubidiumtartrat u. s. w.

Der Verf. fügt hinzu die von Kipping entdeckte *cis*-π-Kamphansäure, die in hexagonalen Krystallen anschiesst, welche nach der Hauptaxe pyroelektrisch sind und ohne Ausnahme links drehen. Im hexagonalen System giebt es vier Klassen, die drehend, und unter diesen zwei, die pyroelektrisch sein können, nämlich die triagonal-pyramidale und die hexagonal-pyramidale. Erstere hat auch pyroelektrische Nebenaxen, die nicht beobachtet werden konnten; folglich ist der Stoff hexagonal-pyramidal; damit stimmten auch die Ätzfiguren.

Die Regelmässigkeit der Linksdrehung entfernt diesen Stoff vom Natriumchlorat und ähnlichen, die beide Arten Drehung aufweisen, und zeigt, dass die chemische Beschaffenheit hier die krystallographische mitbedingt. *W. O.*

---

115. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonats. 5. Teil. Die scheibenförmigen Krystalliten des Calciumkarbonats von H. Vater (Ztschr. f. Kryst. **27**, 477—504. 1896). In der Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (**17**, 380) kommt der Verf. auf die vielfach beobachteten scheibenförmigen Ausscheidungen. Die Bildung derselben erschien anfangs unbeherrschbar oder zufällig, liess sich aber dann an einem mit organischen Stoffen spurenhaft verunreinigten Präparat sicher und reichlich beobachten. Die Scheiben entstanden aus der Lösung von Calciumbikarbonat gleichzeitig mit den Rhomboëdern, wuchsen in näher beschriebener Weise auf 0·07 mm, bis die Grösse der gleichzeitigen Rhomboëder 0·1 mm betrug, und verschwanden dann unter den Erscheinungen einer langsamen Auflösung, während die Rhomboëder bis auf 0·14 mm zunahmen. Höhere Temperatur und Mangel an Kohlensäure verzögern die Umwandlung der Scheiben.

Die Scheiben bestehen wesentlich aus Kalkspat, wie durch das spezifische Gewicht nachgewiesen wurde. Sie nehmen gern und reichlich vorhandene färbende Stoffe auf, und der Verf. schliesst aus dieser und anderen Erscheinungen, dass es sich um „Molekulargemische" aus Kalkspat und einem zur Zeit noch nicht bekannten Stoff handelt, der sich diesem beimischt und den Krystallhabitus ändert. Darauf wird auch die Wiederauflösung der Scheiben zurückgeführt, da nach Wulff (Ztschr. f. Kryst. **22**, 473) inhomogene Krystalle sich leichter lösen als homogene. (Der Ref. möchte zur schärferen Erklärung auf die jüngst (**22**, 315 und 320) wieder hervorgehobene Unverträglichkeit grosser und kleiner Krystalle in derselben Lösung hinweisen.) *W. O.*

---

116. Das Wesen der Krystalliten von H. Vater (Ztschr. f. Krystall. **27**, 505—512. 1896). Im Anschluss an die im vorigen Referat berichtete Arbeit erörtert der Verf. das Wesen der Krystalliten, d. h. der undeutlich krystallinischen, meist krummflächigen Gebilde, die mit den Krystallen die Eigenschaft gemeinsam haben, in gesättigten Lösungen zu wachsen (d. h. einen bestimmten Sättigungspunkt zu besitzen, wofür die Bedingung die ist, dass zwischen dem festen und dem gelösten Zustande ein unstetiger Übergang vorhanden ist), indem er zuerst geschichtlich die bisherigen Auffassungen zusammenstellt, und sich der Ansicht von Lehmann anschliesst, dass sie von den Krystallen nicht wesentlich verschieden, insbesondere keine Übergangsformen zwischen dem amorphen und dem krystallinischen Zustande sind. Weiter betont er, dass das Auftreten der Krystalliten meist in unreinen Lösungen erfolgt, und kommt dadurch zu dem folgenden Schluss: „Die Krystalliten sind starre Molekulargemische von zwei oder mehr Substanzen und erlangen durch die Krystallisationskräfte der letzteren mehr oder minder regelmässige Molekularanordnungen und bei freier Entwicklung auch ebensolche Formen. Die Molekularanordnungen und Formen der Krystalliten weichen jedoch wegen der Ungleichheit der Krystallisationskräfte der sich mischenden Substanzen von den entsprechenden Eigenschaften der aus gleichartigen Molekeln,

bez. Molekulargruppen aufgebauten Krystalle ab. Insbesondere treten an Stelle der Molekularebenen der Krystalle bei den Krystalliten krumme Flächen."

Bei dieser Definition fällt zunächst der übermässige Gebrauch hypothetischer Elemente, wie Molekularanordnungen und Krystallisationskräfte auf; die einfache Forderung, dass man in der Wissenschaft nur von solchen Dingen etwas aussagen soll, die man messen oder wenigstens beobachten kann, ist offenbar noch weit davon entfernt, allgemein anerkannt zu werden. Fragt man aber nach den messbaren Grössen, welche die besondere Art der Gestaltung bewirken, die man bei den Krystalliten beobachtet, so gelangt man dazu, hierfür ebenso wie für die Krystallgestaltung überhaupt die Oberflächenenergie als entscheidend anzusehen. Durch den Zusatz solcher Fremdstoffe, welche die Oberflächenenergie zwischen Krystall und Mutterlauge ändern, ändert sich auch die Gestalt, und haben diese Stoffe die Eigenschaft, dass ihr Einfluss sich im Laufe des Krystallisationsvorganges stetig ändert, so ist damit auch die Ursache krummflächiger Begrenzung der entsprechenden Gebilde gegeben. *W. O*

---

117. Die Symmetrieebene als Grundelement der Symmetrie von G. Wulff (Ztschr. f. Kryst. **27**, 556—558. 1897). Die bisher bei der Ableitung der Krystallsysteme meist nebeneinander benutzten Begriffe der Symmetrieebene, Symmetrieaxe etc., lassen sich durch den der Symmetrieebene allein ersetzen, da eine Symmetrieaxe dadurch entsteht, dass man ein Spiegelbild nochmals spiegelt und nur dies zweite Ergebnis betrachtet. Der Verfasser nennt deshalb diese Art der Symmetrie Hemisymmetrie. Ferner geben drei Symmetrieebenen als Resultat eine Drehspiegelung oder Symmetrieaxe zweiter Art; sie wird Tetartosymmetrie genannt, weil nur der vierte Teil der Spiegelbilder in Frage kommt. Eine vierte Symmetrieebene liefert nichts neues. Somit sind alle Symmetriebeziehungen aus der Symmetrieebene abgeleitet.

Nach dem Grundgesetz der Krystallographie können sich diese Ebenen nur unter 30°, 45°, 60°, 90°, 180° schneiden. Konstruiert man die entsprechenden sphärischen Dreiecke, die aus diesen Elementen möglich sind, so erhält man elf Arten, welche die möglichen Holosymmetrien darstellen; sie lassen sich in die sphäroëdrische, bipyramidale, pyramidale und domatische teilen. Aus der Holosymmetrie erhält man die Arten der Hemisymmetrie unter der Voraussetzung, dass alle oder nur einzelne Symmetrieebenen zu solchen doppelter Spiegelung werden. Somit erhält man die vollständige oder unvollständige Hemisymmetrie; bei letzterer lassen sich noch zwei Arten unterscheiden, von denen die erste mehr Ebenen einfacher Symmetrie enthält, als die zweite. Endlich führt die Bedingung der dreifachen Spiegelung zu den tetartosymmetrischen Formen; die Gesamtheit derselben giebt die 32 Systeme.

Auf Grund dieser Betrachtungen lässt sich eine einfache Symbolik entwickeln, indem man jede Symmetrieebene durch den zugehörigen Teiler von π bezeichnet, welche eine der Zahlen 1, 2, 3, 4, 6 sein muss. Hemisymmetrieebenen werden durch einen Strich, Tetartosymmetrieebenen durch zwei Striche an der zugehörigen Ziffer bezeichnet. Der Abhandlung ist eine Tafel beigefügt, welche die sämtlichen Fälle und ihre Bezeichnung zur Anschauung bringt. *W. O.*

---

118. Über die Brechungsexponenten einiger pigmentierter Mineralien von C. Hlawatsch (Ztschr. für Kryst. **27**, 605—607. 1897). Von Dufet war bemerkt worden (Bull. Soc. Min. **13**, 271), dass die dunkel gefärbten Stellen von Rauchquarz einen kleineren Brechungskoëffizienten haben, als die helleren, während beim Amethyst die Verhältnisse umgekehrt liegen. Da die Messungen mittels totaler Reflexion ausgeführt worden waren, blieben einige Zweifel übrig. Es wurden daher vom Verfasser Messungen nach der Ablenkungsmethode ausgeführt, wobei sich eine Bestätigung ergab; die dunkel gefärbten Stellen besassen einen um 4 bis 5 Einheiten der vierten Stelle kleineren Koëffizienten, als die farblosen; ebenso nahm, als der Krystall durch Glühen entfärbt wurde, der Brechungskoëffizient zu. (Es wäre von Interesse, nachzusehen, ob hiermit eine entsprechende Dichtezunahme verbunden ist.) Ebenso verhielt sich dunkelvioletter Fluorit, nur konnte bei diesem der Glühversuch nicht angestellt werden, da er zu rissig war.
W. O.

---

119. Eine Verbindung von Kampfersäure mit Aceton von W. J. Pope (Jorn. Chem. Soc. 1896. 1696—1702). Rechtskampfersäure krystallisiert aus Aceton in grossen Krystallen, die 1—2 Mol Aceton enthalten und dem rhombischen System angehören. Die erwarteten Anzeichen von Hemimorphie konnten weder in Gestalt von Pyroelektrizität, noch in den Ätzfiguren beobachtet werden. Das Aceton kann ausgetrieben werden, ohne dass die Krystalle ihre Gestalt verlieren, sie werden porzellanartig und bleiben glänzend.

Die Krystalle zeigen eine ganz enge morphotropische Beziehung zu den des Kampfersäureanhydrids, mit denen sie im Habitus, der Spaltbarkeit und Flächenstreifung völlig übereinstimmen; die Axenverhältnisse sind 1·00111 : 1·7270 und 1·2386 : 1 : 1·7172. Die Winkelübereinstimmung in der Zone [100] geht auf etwa 5 Minuten. Dass die Kampfersäure keine morphotropische Beziehung zu diesen beiden Formen zeigt, führt der Verfasser vermutungsweise auf Polymorphie der letzteren und das Fehlen der entsprechenden Form zurück. *W. O.*

---

120. Die magnetische Permeabilität von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **60**, 283—296. 1896). Die Versuche wurden mit Hilfe eines kleinen Transformators angestellt, dessen Sekundärstrom durch ein ballistisches Galvanometer geführt wurde, indem der Transformator einmal in flüssigen Sauerstoff tauchte, das andere Mal sich in der darüber befindlichen Gasmasse von gleicher Temperatur befand. Der Strom wurde durch den eines zweiten, ausserhalb befindlichen Transformators mit einstellbarer Induktion, der durch denselben Primärstrom bethätigt wurde, nahezu kompensiert, so dass nur der Unterschied zwischen den Strömen in- und ausserhalb des flüssigen Sauerstoffs auf das Galvanometer wirkte. Mittels einer kleinen primären Hilfsspule konnte die Aichung vorgenommen werden. Das Ergebnis war $\mu = 1{\cdot}00287 \pm 0{\cdot}0002$ für das Verhältnis zwischen flüssigem und gasförmigem Sauerstoff bei $-182°$. Aus der von Curie nachgewiesenen umgekehrten Proportionalität zwischen der absoluten Temperatur und der magnetischen Suszeptibilität des Sauerstoffs berechnet sich für das Gas bei $-182°$ $\mu = 1{\cdot}00002$, so dass bei der bisher erreichten geringen Genauigkeit eine Korrektur der obigen Zahl nicht erforderlich wird. Vergleicht man sie unter Beziehung auf die Masseneinheit mit den Messungsergebnissen über

Eisenchloridlösungen, so zeigt sich der flüssige Sauerstoff viermal magnetischer, als die gesättigte Eisenlösung.

Atmosphärische Luft gab im flüssigen Zustande 1·00240. *W. O.*

---

121. Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Sauerstoff und flüssiger Luft von J. A. Fleming und J. Dewar (Proc. Roy. Soc. **60,** 358—368. 1896). Das Verfahren bestand darin, dass ein kleiner Kondensator aus 17 ebenen Aluminiumplatten von 5×15 cm mittels zwischengeklebter Glasplättchen gebildet wurde, der n-mal hintereinander geladen und in einen viel grösseren Kondensator entladen wurde, der dann seinen Strom durch ein ballistisches Galvanometer schickte. In der Luft hatte der Kondensator 0·001031 mf Kapazität. Der Kondensator wurde erst im flüssigen Sauerstoff untersucht und dann in den Gasraum darüber gehoben. Nach Anbringung einer kleinen Korrektur für die Glasplättchen und für das Verhältnis der Kapazität zum grossen Hilfskondensator verhielten sich die Ausschläge wie die Kapazitäten. Das Ergebnis war $K = 1.491$. Für den kalten Sauerstoff kann die Dielektrizitätskonstante gleich 1·002 angenommen werden, woraus sich der absolute Wert für flüssigen Sauerstoff bei $-182°$ zu 1·493 ergiebt. Doch konnten die Verf. zwischen der Kapazität ihres Kondensators bei Zimmertemperatur und in Sauerstoffgas von $-182°$ keinen Unterschied entdecken, so dass sie die Zahl 1·491 vorziehen.

Nun sind für flüssigen Sauerstoff sowohl die Brechungsverhältnisse, wie die magnetische Permeabilität bekannt. Aus den ersten Werten wird der Koëffizient für unendlich lange Wellen zu 1·2181 berechnet; das Quadrat dieser Zahl ist mit dem Produkt aus der Dielektrizitätskonstante und der magnetischen Permeabiliät zu vergleichen; letzteres Produkt ist 1·495, während das Quadrat des Brechungskoëffizienten 1·484 beträgt; die Übereinstimmung ist befriedigend. Dies hängt auch damit zusammen, dass der flüssige Sauerstoff ausgezeichnet isoliert.

Die Verf. bemerken, dass die beobachtete Dielektrizitätskonstante im Verhältnis zu den anderen, bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Zahlen sehr klein ist, und dass sich ähnliche Werte bei anderen verflüssigten Gasen vorfinden.

Im Anschluss an die Abhandlung über magnetische Suszeptibilität (s. d. vorige Ref.) wird berechnet, dass der Sauerstoff im flüssigen Zustande auf gleiche Masse bezogen nahezu den doppelten Wert hat, wie im gasförmigen; diese Eigenschaft hängt also vom Zustande des Stoffes ab, wobei freilich noch der Temperatureinfluss in Frage kommt. *W. O.*

---

122. Über den Einfluss des Magnetismus auf die Natur des von einer Oberfläche ausgehenden Lichtes von P. Zeemann (Phil. Mag. (5) **43,** 226—237. 1897). Die Flamme eines Bunsenbrenners, in welcher reichlich Natrium vorhanden war, wurde zwischen die Pole eines starken Elektromangnets gebracht und mit Hilfe eines Rowlandgitters untersucht; es ergab sich, dass beim Anlassen des Stromes die Linien breiter wurden und beim Abstellen in ihre frühere Gestalt zurückgingen. Ebenso verhielten sich die Absorptionslinien, die durch eine mit Natriumdampf gefüllte Röhre aus dem Licht einer elektrischen Lampe herausgeschnitten wurden. Einwände, die aus der mechanischen Wirkung des magnetischen Feldes auf die Gestalt der Flamme, oder Strömungen im Dampfe hergeleitet werden können, wurden beseitigt.

Die Erscheinung kann als Folge einer von Lorentz gegebenen Theorie abgeleitet werden, nach welcher die Lichtschwingungen von Bewegungen elektrischer Ladungen herrühren, die an dem Stoff haften, d. h. von Ionenladungen. Dieselbe Theorie führt zu dem Ergebnis, dass die beiden Seiten der verbreiterten Linie entgegengesetzt zirkular polarisiert sein müssen. Auch dieser Versuch wurde angestellt, indem das Licht durch eine Viertelwellenplatte und ein Nicol geleitet wurde; bei einer Drehung des letzteren um 90° musste je die rechte Seite oder die linke der Linienerweiterung zum Verschwinden gebracht werden; wird daher bei einer solchen Einstellung der Strom umgekehrt, so muss sich die Linie scheinbar verschieben. Der Versuch bestätigte diese Voraussicht und gab dadurch eine wesentliche Unterstützung für die Theorie von Lorentz.

Aus der Theorie lässt sich ferner der Betrag der Ionenladung für die Masseeinheit ableiten, wenn der Betrag der Verbreiterung für ein gegebenes Feld gemessen wird. Die annähernden Bestimmungen gaben rund 10^7 elektromagnetische cm-g-sec.-Einheiten.

Zum Schluss giebt der Verf. einige geschichtliche Bemerkungen, aus denen insbesondere hervorgeht, dass Faraday ganz ähnliche Versuche mit negativem Erfolg angestellt hatte. Es waren die letzten seines Lebens. *W. O.*

---

123. Kälteerzeugung von H. Lorenz (Sep.-A. aus der Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure. 1897). Die Arbeit enthält in kurzen Zügen eine Darstellung der neueren Entwickelung dieses Gebietes. Von wissenschaftlichem Interesse ist darin zunächst der Nachweis, dass für jede thermodynamische Maschine, deren Heiz- und Kühlkörper durch Wärmeabgabe bezw. Aufnahme ihre Temperatur ändern, viermal unendlich viele theoretisch vollkommene Kreisprozesse mit demselben ökonomischen Koëffizienten existieren.

Weiterhin werden die wirklichen Kreisprozesse der mit SO_2, NH_3 und CO_2 arbeitenden Kältemaschinen unter gleichen Bedingungen durchgerechnet und zwar einmal für den Fall, dass die diesen Maschinen eigentümlichen Kompressoren die Dämpfe gerade trocken gesättigt ansaugen, so dass dieselben sich bei adiabatischer Verdichtung überhitzen und weiterhin für den Fall, dass die angesaugten Dämpfe noch mit gleichartiger Flüssigkeit gemischt sind. Die Resultate ergaben, dass der letztere Vorgang ökonomisch günstiger ausfällt, während praktische Versuche das Gegenteil gezeigt haben. Der Verf. erklärt diesen Widerspruch durch die Unhaltbarkeit der bei der Rechnung gebrauchten Annahme, dass die Flüssigkeit so fein im Dampfe verteilt ist, dass die Temperaturen beider identisch bleiben. Er zeigt, dass man durch Fallenlassen dieser Annahme, also durch Voraussetzung einer mehr oder weniger vollständigen Ausscheidung der Flüssigkeit aus dem Dampfe, welch' letzterer dann allein der raschen Zustandsänderung unterworfen ist, eine vollständige Übereinstimmung der theoretischen Resultate mit praktischen Versuchen erzielt.

Ein Versuch, die adiabatischen Verhältnisse des Aethyloxyds zu bestimmen.

Von

E. P. Perman, D. Sc., **W. Ramsay**, Ph. D., L. L. D., F. R. S.
und **J. Rose-Innes**, M. A., B. Sc.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Der Gegenstand der in dieser Arbeit geschilderten Untersuchung ist die Bestimmung des Verhaltens des Athers im Gaszustande in der Nähe des flüssigen Zustandes, wenn keine Wärme zugeführt wird, so dass er seinen Zustand adiabatisch ändert. Auch wurden einige Versuche mit flüssigem Äther gemacht, über welche wir Mitteilungen im Anhange folgen lassen. Nach einigen Vorversuchen, die auf die plötzliche Ausdehnung des Stoffes, so dass er sich ohne merklichen Wärmezutritt abkühlen sollte, gerichtet waren, benutzten wir das Verfahren von Kundt, nach welchem die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit oder dem Gase gemessen wird. Das Material für die Versuche, reiner Äther, wurde nach einem bereits von Dr. Young und einem der Autoren beschriebenen Verfahren (Phil. Trans. 1887, 57 ff.) hergestellt und hatte einen konstanten Siedepunkt, der mit dem dort gegebenen identisch war.

Die Versuche wurden von den beiden erstgenannten im Jahre 1891—92 ausgeführt. Verschiedene Ansätze, aus den Messungen durch graphische Methoden die richtige Lage der Kurven zu ermitteln, welche die adiabatische Ausdehnung des gasförmigen Äthers darstellen, wurden gemacht, jedoch ohne erheblichen Erfolg. Später untersuchte J. Rose-Innes die in der angehängten Tabelle enthaltenen Zahlen, und unter Benutzung der Thatsache, dass man ohne wesentlichen Fehler die Isochoren als Gerade ansehen kann, wie im Falle der isothermen Ausdehnung, gab er die im Teil 5 mitgeteilte mathematische Erörterung.

Aus Mangel an Kenntnis bezüglich der thermischen Daten für flüssigen Äther war eine ähnliche Bearbeitung dieses Falles nicht mög-

lich; doch veröffentlichen die Verfasser das experimentelle Material, damit sie in Zukunft zur Untersuchung der adiabatischen Verhältnisse einer Flüssigkeit dienen können, deren Verhalten im Gaszustande jetzt bekannt ist.

I. Der benutzte Apparat.

Der Druckapparat *A* war derselbe, der zu den früheren Untersuchungen (l. c. 59) gedient hatte, doch musste er wesentlich abgeändert werden, um ihn für den vorliegenden Zweck brauchbar zu machen.

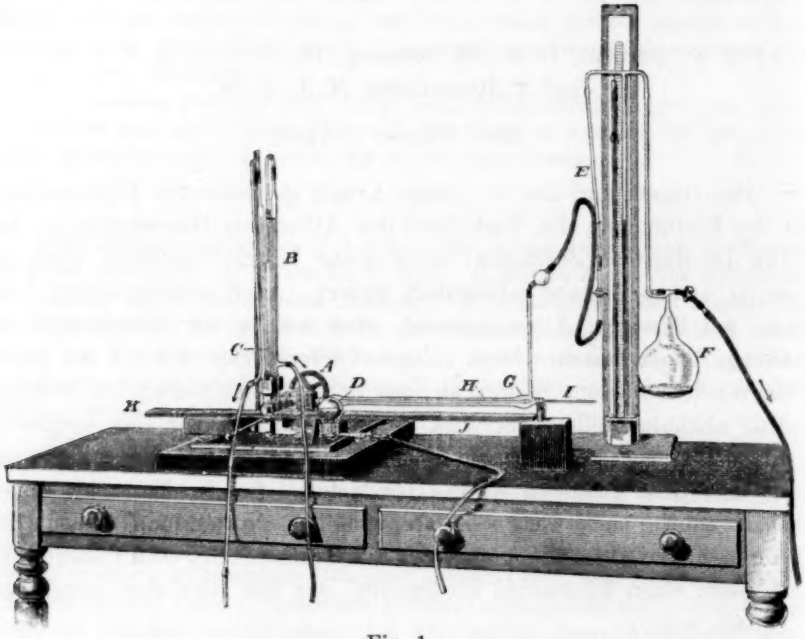


Fig. 1.

Die den Äther enthaltende Röhre lag nahezu horizontal, *DG*, Fig. 1, während sie früher aufrecht stand. Die Manometer *B* und *C* waren wie früher: das eine diente von einer bis zu etwa zehn Atmosphären, das andere gestattete Ablesungen von etwa 9 Atmosph. aufwärts und gab bis zu 50 Atmosph. zuverlässige Ablesungen; bei diesem war der untere Teil zu einem Reservoir erweitert. Die Manometer wurden mit fliessendem Wasser umgeben, dessen Temperatur an einem kleinen Thermometer abgelesen wurde, das sich in einer Röhre zwischen den beiden Manometern befand. Die Manometer waren wie früher mit trockener Luft gefüllt, und ihre Ablesungen wurden gemäss den Unter-

suchungen von Amagat über die Zusammendrückbarkeit der Luft (Compt. rend. **99**, 1153. 1884) auf die Zusammendrückbarkeit eines theoretisch vollkommenen Gases reduziert. Das Manometer für niedere Drucke war bis zu drei Atmosphären durch ein offenes Manometer mit Quecksilber geprüft worden: an dieses wurde das Manometer für höhere Drucke angeschlossen, und so konnten die Drucke kontrolliert werden. Die so ausgeführten Messungen gaben Zahlen, die nicht merklich von denen abwichen, die durch Rechnung aus der in den Manometern enthaltenen Luftmenge und den abgelesenen Volumen sich ergaben. Beide Manometer waren durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert worden.

Die Temperaturen wurden wie früher durch Umgebung mit den Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten hergestellt, die unter bekanntem Drucke siedeten (vgl. Journ. Chem. Soc. 1885, 640); die Werte sind die des Luftthermometers.

Die „Volumröhre" *DGI*, Fig. 1, erfordert besondere Beschreibung, vgl. auch Fig. 2. Sie bestand aus einem Stück Barometerröhre von 2·5 mm innerem Durchmesser und 15 cm Länge. Hieran war ein zweites Stück von 2 mm Durchmesser und 15 cm Länge geblasen. Das Ende der engeren Röhre war geschlossen und zu einer kleinen dickwandigen Kugel *G* ausgeblasen (Fig. 1). Ein dünner Glasstab *I* (*CD* Fig. 2) wurde nun an die Kugel gelötet, dass er eine Fortsetzung derselben bildete, und nachdem ein ähnlicher Glasstab in die Barometerröhre geschoben war, wurde dieses an die innere Wand der Kugel geschmolzen. Durch sorgsame Arbeit wurden beide Glasstäbe in eine solche Lage gebracht, dass der eine als Fortsetzung des anderen erschien und die Kugel dazwischen lag. Beim Reiben des äusseren Stabes mit einem in Alkohol getauchten Lappen gab dieser einen schrillen Ton; die Schwingungen wurden auf den in der Barometerröhre befindlichen Teil übertragen und setzten das in der Röhre enthaltene Gas in Bewegung.

Die Herstellung eines solchen Apparates, der befriedigende Schwingungen gab, erwies sich als nicht leicht. Es scheint eine ziemlich weite Barometerröhre mit nicht zu dicken Wänden erforderlich zu sein, da sonst nicht die Schwingungen des Gases, sondern die der Glasröhre zur Erscheinung kommen. Nach vielen Versuchen wurde schliesslich eine Röhre gefunden, die keine Anzeichen von „Glasschwingungen" gab; wenn Lykopodiumpulver oder Kieselsäure hineingebracht und der Stab gerieben wurde, so ordnete sich der Staub in scharf gezeichnete Haufen, die sich durch die ganze Länge der Röhre erstreckten. Die Schwierigkeit entstand wesentlich daraus, dass eine Röhre nötig war,

die einen inneren Druck von 40 bis 50 Atmosphären aushalten konnte und doch gute Schwingungen des enthaltenen Gases gab.

Diese Röhre war in Millimeter geteilt und durch ihre ganze Länge kalibriert. Sie diente zu allen Versuchen.

Zur Regelung der Temperatur war diese Versuchsröhre mit einem Glasmantel, *E*, Fig. 2, umgeben, der auch horizontal lag; am Ende zunächst dem Druckapparat war eine Kugel *F* angeblasen, in welcher eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht werden konnte. Zwischen der äusseren und der inneren Röhre musste eine luftdichte Verbindung hergestellt werden; daher muss ein Kautschukstopfen angewendet werden. Da aber die meisten Dämpfe Kautschuk angreifen und auflösen, so war der Gummistopfen durch einen gewöhnlichen Kork gedeckt, der ihn recht gut schützte. Das andere Ende des Mantels umschloss noch die Kugel der Versuchsröhre; es war gleichfalls mit einem korkgeschützten Gummistopfen versehen, durch den der Stab luftdicht geführt war, so dass etwa 10 cm von ihm herausragten (*C*, Fig. 2). Zuweilen war die senkrechte Röhre am ferneren Ende des Dampfmantels mit einem Kühler umgeben; diese führte zu einem Manometer *E* (Fig. 1) und einer Pumpe, so dass die Flüssigkeit in der Kugel unter jedem beliebigen Drucke zum Sieden gebracht werden konnte und daher innerhalb gewisser Grenzen beliebige Temperaturen gab. Die benutzten Flüssigkeiten waren Chlorbenzol für Temperaturen zwischen 100 und 130°, Brombenzol zwischen 130 und 150°, Anilin zwischen 160 und 180°, Chinolin zwischen 180 und 200°. Die Beobachtungen wurden bei runden Temperaturen gemacht, indem der Druck so geregelt wurde, dass die Flüssigkeiten bei der verlangten Temperatur 100, 110, 120 u. s. w. bis 200° siedeten.

Auch das Verfahren zur Füllung der Röhre verdient beschrieben zu werden. Was zunächst das Pulver anlangt, das zur Sichtbarmachung der Wellenlänge in dem fraglichen Gas dient, so giebt Lykopodiumpulver die schärfsten Figuren, als eine harzartige Substanz konnte es indessen nicht mit Äther in Berührung gebracht werden. Nach vielen Versuchen mit Magnesia, Thonerde, gefällter Kieselsäure u. s. w. wurde eine Probe von etwas unreiner Kieselsäure hergestellt, indem Glas mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen und mit Salzsäure zersetzt wurde; diese Kieselsäuregallerte wurde flüchtig gewaschen und in etwas unreinem Zustande, Kochsalz enthaltend, getrocknet. Sie wurde erhitzt und frittete dabei zu rauhen Stücken zusammen, die in einer Achatschale gepulvert und durch Gaze gesiebt wurden. Die kleinen Stückchen von mikroskopischer Grösse waren fast kugelrund und flossen leicht, ohne aneinander zu haften. Reine Kieselsäure ist zu staubig, und Sand ist zu

grobkörnig und im gepulverten Zustande zu scharfkantig; die besten Ergebnisse erhält man mit Körnern, die nicht zu klein und die rund sind.

Von solchem Sand wurde eine genügende Menge in das Versuchsrohr gebracht, das offene Ende A wurde dann mit einer Kugel B zusammengeblasen (Fig. 3), wie es die Zeichnung angiebt; an der Verbindungsstelle wurde die Röhre zu einer starken Kapillaren ausgezogen. Dann wurde Äther in die Kugel gebracht, deren offenes Ende D mit einer Wasserluftpumpe verbunden und ausgepumpt. Der Äther begann zu sieden und verdrängte die Luft aus der Kugel. Nach dem Zulassen

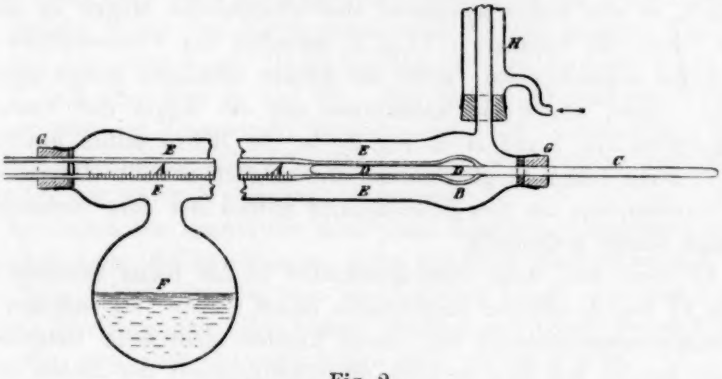


Fig. 2.

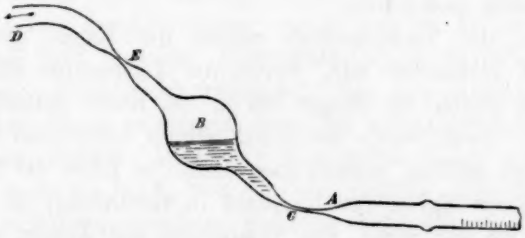


Fig. 3.

von Luft drang der Äther in die Versuchsröhre A ein; dann wurde wieder ausgepumpt und die Röhre bei E abgeschmolzen. Dadurch war die Luftmenge so verkleinert, dass sie sich in dem flüssigen Äther auflöste. Nun wurde die Röhre erwärmt, bis der Äther heftig siedete und abwechselnde Massen von Dampf und Flüssigkeit in die Kugel traten, die von aussen abgekühlt wurde. Nach zehn Minuten war alle vorhandene Luft aus der Röhre in die Kugel getrieben. Als nun die Kugel etwas erwärmt und die Röhre abgekühlt wurde, trat der Äther in diese

hinein, und die Abwesenheit der Luft ging daraus hervor, dass die Verdichtung vollständig und keine Spur einer Luftblase sichtbar war. Blieb auch nur eine kleine Blase nach, die sich beim langsamen Aufsteigen wieder auflöste, so wurde die Operation wiederholt. Die Kieselsäure geriet hierbei gewöhnlich in die kleine Kugel *D* (Fig. 2) am Ende der Versuchsröhre.

Nun wurde die Röhre wieder erwärmt, um den Äther auszutreiben. Hier entstand eine Schwierigkeit. Man musste die erforderliche Äthermenge schätzen. Gewöhnlich wurden die Versuche nach der zufällig darin gebliebenen Menge eingerichtet. Nach einiger Übung wurde es indessen möglich, in der Röhre annähernd die erforderliche Menge zu lassen. Dann wurde die Kapillare *C* (Fig. 3) zwischen der Versuchsröhre und der Kugel abgeschmolzen, wobei ein dünner Glasfaden stehen gelassen wurde. Dann wurde die Kieselsäure aus der Kugel der Versuchsröhre (*G* in Fig. 1 und *B* in Fig. 2) in die Röhre selbst geschüttet und in deren Länge so gleichförmig wie möglich verteilt. Dann wurde die Versuchsröhre an den Druckapparat mittels der dazu vorhandenen eisernen Kappe geschraubt.

Es ergab sich, dass, wenn Quecksilber in den Raum zwischen dem Stabe *D*, Fig. 2, und der umgebenden Röhre eintrat, es, nachdem der Apparat zusammengestellt war, durch Klopfen nicht mehr fortgebracht werden konnte, und dass es dann die Schwingungen des Stabes störte. Daher war es nötig, sich gegen den Eintritt des Quecksilbers bis zum Ende des Stabes vorzusehen.

Nachdem die Versuchsröhre mittels der Kappe dicht mit dem Druckapparat verbunden war, wurde die Temperatur auf den Punkt gebracht, der durch die Menge des in der Röhre enthaltenen Äthers gegeben war. Dann wurde der Druck erhöht, indem die Schraube des Druckapparates gedreht wurde; kam dann das Ende der Schraube mit der ausgezogenen Spitze der Kapillare in Berührung, so wurde diese zerbrochen. Es war nötig, die Temperatur des Äthers so zu regeln, dass nur ein wenig Äther beim Abbrechen der Kapillare austrat. War der Druck im Inneren zu gross, so ging zu viel Äther heraus; war er zu klein, so trat kaltes Quecksilber ein und gelangte bis zum inneren Stabe. Nach einiger Übung gelang es, fast jedes Mal den Versuch mit Erfolg auszuführen. Beim Abbrechen der Kapillare wurde der ganze Apparat geneigt, dass die Versuchsröhre schräg stand. Dann wurde der Druck gesteigert, um etwas Quecksilber in das Versuchsrohr treten zu lassen, worauf diese in eine fast horizontale Lage zurückgebracht wurde. Durch Klopfen wurde die Kieselsäure in Bewegung gesetzt, so

dass sie eine gleichförmige Schicht im Versuchsrohre bildete; dann wurde die Temperatur endgültig eingestellt, und nachdem das Quecksilber an einen bestimmten Teilstrich der Röhre gebracht worden war, begannen die Messungen. Bei den gewählten Temperaturen war der Äther vollständig gasförmig. Durch Reiben des vorstehenden Stabes wurden Schwingungen erzeugt, und die Kieselsäure sammelte sich in Häufchen, die bei dem grössten angewandten Volum des Ätherdampfes sich bis über dreissig beliefen. Meist waren sie sehr regelmässig angeordnet. Eine Millimeterskala auf einem Spiegelglasstreifen wurde unter die Röhre gelegt, und die Entfernung zwischen den Häufchen wurde abgelesen. Statt die Lage jedes Häufchens zu messen, wurde auf folgende Weise das Mittel genommen: Sei die gesamte Zahl der Häufchen 30; dann wurde die Entfernung zwischen dem ersten und 27., dem 2. und 28., dem 3. und 29., dem 4. und 30 gemessen. Durch Division mit der Gesamtzahl ergaben sich vier Mittelwerte. Diese stimmten gewöhnlich auf 0·5 % überein; das Mittel dieser vier Werte wurde als die wahre Wellenlänge angesehen.

Am leichtesten konnte die Mitte jedes Häufchens abgelesen werden. Eigentlich kann die Erscheinung nicht Häufchen genannt werden; die Kieselsäure bildete Streifen von verschiedener Länge quer zur Röhre, und jede Streifengruppe bildete einen elliptischen Flecken, dessen Mittelpunkt mit ziemlicher Genauigkeit geschätzt werden konnte.

Dann wurde das Volum des Gases vermindert und eine andere Reihe von Messungen auf ähnliche Weise gemacht. Das Quecksilber bedeckte einen Teil der Kieselsäure; wurde aber das Volum vergrössert, so floss es ab und liess die Kieselsäure ungestört nach. Hierdurch wird es schwer, wenn nicht unmöglich, das vom Ätherdampf eingenommene Volum genau zu messen, denn das Volum der Kieselsäure war eine unbekannte Grösse. Doch war dies ganze Volum nur klein und betrug nicht mehr als 0·5 % von dem des Äthers. Um diesen Fehler durch einen in entgegengesetzter Richtung liegenden zu kompensieren, wurde keine Korrektur für die Wärmeausdehnung der Röhre angebracht. Die dadurch bedingte Abweichung ist von ungefähr gleicher Grössenordnung und von entgegengesetztem Zeichen, wie der durch die Vernachlässigung des Volums der Kieselsäure, und daher können beide Abweichungen als sich gegenseitig bis zu einem gewissen Grade aufhebend angesehen werden. Ausserdem ist das Volum von einem Gramm Äther bei verschiedenen Temperaturen und Drucken durch Dr. S. Young und einen von uns bestimmt worden; die Kenntnis des wirklichen Volums war daher nur nötig, um daraus das Gewicht abzuleiten.

Unter wiederholtem Verkleinern des Volums wurden Beobachtungen der beschriebenen Art wiederholt. Dann wurde durch Vermehrung des Druckes der siedenden Flüssigkeit die Temperatur gesteigert und eine neue Reihe von Beobachtungen gemacht. Wenn indessen die Flüssigkeit des Dampfmantels geändert wurde, so war eine Neufüllung der Röhre mit Äther nötig, denn die Verdichtung desselben brachte das Quecksilber in Berührung mit dem Glasstabe und füllte den Zwischenraum zwischen diesem und der Versuchsröhre aus. Dadurch wurden die Versuche natürlich einigermassen mühselig und schwierig gemacht, doch glauben wir annehmen zu dürfen, dass sie so fehlerfrei sind, als das Verfahren gestattet.

II. Bestimmung der benutzten Äthermenge.

Für jede Versuchsreihe mit einer bestimmten Heizflüssigkeit musste die Röhre frisch gefüllt werden. Dies bedingte jedesmal ein besonderes Gewicht Äther, und es war notwendig, das Gewicht zu kennen, um das von einem Gramm Dampf eingenommene Volum zu kennen.

Um dies Gewicht zu bestimmen, wurde das Volum bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur aus einem Isothermen-Diagramm entnommen, das gemäss den früheren Versuchen von Ramsay und Young die Beziehungen zwischen Volum, Temperatur und Druck darstellt. Hieraus wurde das Gewicht für jedes Volum berechnet. Aus allen so erhaltenen Werten wurde das Mittel genommen und dieses als das gesuchte Gewicht gerechnet.

Um ein Beispiel zu geben, so wurden bei 140° die in den beiden ersten Reihen gegebenen Drucke und Volume beobachtet. In der dritten Reihe ist das Volum von 1 g gemäss den Angaben jener Abhandlung verzeichnet, und das hieraus berechnete Gewicht findet sich in der vierten Reihe. Das Mittel aller dieser Bestimmungen wurde als das wahre Gewicht angesehen und daraus die Volume von 1 g durch Division der beobachteten Volume durch das mittlere Gewicht berechnet. Die Einzelheiten einer Versuchsreihe sind in der nachstehenden Tabelle mitgeteilt.

Ähnliche Versuchsreihen bei anderen Temperaturen wurden mit demselben Äther ausgeführt. Dabei zeigte es sich oft, dass die Ergebnisse einer Versuchsreihe bezüglich des Gewichtes nicht mit dem einer anderen bei anderer Temperatur übereinstimmte. Man erinnere sich, dass die Versuchsröhre horizontal lag, und dass, wenn sie nach einer Versuchsreihe aufgerichtet wurde, etwas Äther aus der Röhre aufsteigen

Druck mm	Beobachtetes Volum	Volum von 1 g (aus der Zeichnung)	Gewicht	Korrigiertes Volum
4586	2·279	67·60	0·03371	67·29
5070	1·973	60·25	0·03275	58·26
5649	1·791	53·00	0·03379	52·88
6394	1·552	45·80	0·03388	45·82
6798	1·433	42·60	0·03364	42·31
7290	1·315	39·00	0·03371	38·81
7830	1·197	35·75	0·03348	35·34
8725	1·079	31·10	0·03470	31·86
9487	0·9615	27·80	0·03459	28·39
9912	0·9027	26·20	0·03445	26·95

musste. Denn das heisse Quecksilber vergaste beim Ausfliessen einen Teil des Äthers, der sich in dem Teil der Versuchsröhre, der innerhalb des Druckapparats lag, befand, und das Ergebnis war, dass für die höhere Temperatur die Menge des Äthers fast immer etwas zugenommen hatte. So ergab die Berechnung des Gewichts in dem vorigen Falle für die Temperaturen 130, 140 und 150 die nachstehenden Mittelwerte: 0·03246, 0·03387, 0·03474, wobei die einzelnen Zahlen untereinander so gut stimmten, wie in der vorstehenden Tabelle. Es wurde daher jede Temperatur für sich behandelt, und ausser wenn keine Änderung des Gewichts bei der Änderung der Temperatur nachgewiesen war, wurde für jede Temperatur die Rechnung auf Grund der Messungen der verschiedenen Drucke und Temperaturen besonders gemacht.

III. Bestimmung der Schwingungszahl des Stabes.

Es wurden zehn Versuchsreihen durchgeführt, um die Wellenlänge des vom Stabe gegebenen Tones in der Luft zu bestimmen. Das Mittel jeder Reihe ist hier gegeben: die Temperatur war 15·5°.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
19·4	19·5	19·2	19·2	19·3	19·44	19·22	19·71	20·05	19·33

Mittel 19·46 mm.

Hieraus kann die Schwingungszahl für eine Sekunde nach der Formel $n = v/\lambda$ berechnet werden.

Die Schallgeschwindigkeit in der Luft wurde gleich 33253 cm/Sek. bei 0° angenommen (Encykl. Britt. „Sound"). Bei 0° ist die Wellenlänge 18·93 mm. Hieraus folgt $n = 17566$ in der Sekunde. Der Ton war ein schrilles Quieken.

Die nahe Übereinstimmung der oben angegebenen Wellenlängen zeigt, dass die zufälligen Versuchsfehler hier nur gering sind; der Endwert kann als praktisch frei von ihnen angesehen werden. Doch ist

es noch möglich, dass eine konstante Fehlerquelle vorhanden ist, die alle Versuche in gleichem Sinne beeinflusst; so ist bekanntlich die Wellenlänge vom Durchmesser der Röhre abhängig, und diese Wirkung kann ganz bemerkbar sein, wenn die Röhre eng ist. Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei den obigen Versuchen eine solche Wirkung vorhanden war, denn wenn auch die Röhre ziemlich eng war, so war der Ton dagegen ausserordentlich hoch. Doch erachteten wir es für besser, hierüber Sicherheit zu gewinnen, und deshalb wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, um die Genauigkeit des beobachteten n-Wertes zu prüfen.

1. Kontrollversuche mit Wasserstoff.

Die Schallgeschwindigkeit im Wasserstoff ist von einer grossen Zahl von Beobachtern gemessen worden, von denen mehrere so weite Röhren benutzten, dass alle Möglichkeit merklicher Friktionsstörungen ausgeschlossen war. Das Endergebnis dieser Versuche ist, dass sich die Schallgeschwindigkeiten in Luft und Wasserstoff verhalten wie die Quadratwurzeln der spezifischen Volume der beiden Gase. Als Mittel von neun Reihen mit Wasserstoff wurden 7·36 cm als Wellenlänge für den Ton des Stabes erhalten. Wird die Luftdichte 14·47 mal grösser als die des Wasserstoffs genommen, so folgt $n = 17526$ als Schwingungszahl des Stabes.

2. Kontrollversuche mit Argon.

Einer von uns hat Versuche über die Schallgeschwindigkeit in Argon angestellt. Diese Versuche waren ursprünglich für den Zweck unternommen, das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Argon zu bestimmen, da jedoch einige Versuche mit der oben beschriebenen Röhre selbst ausgeführt worden sind, so können sie für den vorliegenden Zweck benutzt werden.

Nachstehend finden sich die beobachteten Zahlen.

Mittel von 40 Ablesungen in der Versuchsröhre mit Argon	bei	17·5 °	1·808 cm
	bei	0 °	1·753
6 Ablesungen in einer weiteren Röhre mit Argon	bei	6·5 °	3·1
		0 °	3·064
5 Ablesungen in der weiteren Röhre mit Argon	bei	8·64°	3·131
		0 °	3·083
11 Ablesungen in der weiteren Röhre mit Argon	bei	11·49°	3·168
		0 °	3·103
5 Ablesungen in der weiteren Röhre mit Luft	bei	6·7 °	3·373
		0 °	3·332
5 Ablesungen in der weiteren Röhre mit Luft	bei	7·22°	3·41
		0 °	3·366
11 Ablesungen in der weiteren Röhre mit Luft	bei	11·2 °	3·423
		0°	3·355

Hieraus ergiebt sich leicht, dass die mittlere Wellenlänge bei 0° in der weiteren Röhre für Argon 3·083 und für Luft 3·351 beträgt; dies giebt $n = 17452$ im Versuchsrohr.

3. Kontrollversuche mit dem Phonographen.

Es wurde ein Versuch angestellt, um die Zahl der vom Stabe in einer Sekunde ausgesendeten Schwingungen mittels eines Phonographen zu bestimmen. Leider war der Ton des schwingenden Stabes zu schwach, um auf den Wachscylinder einen deutlichen Eindruck zu machen. Es wurde daher eine lange Röhre aus der gleichen Glasart genommen, die einen weit tieferen und stärkeren Ton gab, der auch auf dem Wachs eine deutliche Spur hinterliess. Der Versuch wurde auch mit einer kürzeren Röhre wiederholt.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

	Länge	Zahl der Punkte auf eine Umdrehung
Röhre 1	155·59 mm	766
Röhre 2	100·02	1190

Eine Stimmgabel mit der Schwingungszahl 1024 hinterliess 232 Eindrücke auf eine Umdrehung. Daraus ergiebt sich die Schallgeschwindigkeit in der benutzten Glasart zu 263000 und 262700 cm/Sek. für die beiden Röhren.

Das Mittel 262850 kann somit als die Schallgeschwindigkeit in dem Glasstabe angenommen werden, und wenn wir auch keine Garantie für die genaue Richtigkeit dieser Annahme haben, so ist doch ein erheblicher Irrtum ausgeschlossen. Dann finden wir, dass ein Stab von 28·3 cm Länge 18578 Schwingungen in der Sekunde aussenden wird, und diese Zahl kann als der annähernde Wert für die Schwingungszahl des Glasstabes bei freien Schwingungen angenommen werden. Bei dem benutzten Apparat war der Stab in seiner Mitte an die Glasröhre geschmolzen worden, und dies kann wohl eine Wirkung haben, wie die einer Zwinge auf einer Stimmgabel, indem der Ton erniedrigt wird. Die Prüfung ist in dem vorliegenden Falle nur eine rohe, doch hat sie immerhin ihren Wert, da sie zeigt, dass die bei den Versuchen beobachteten Staubfiguren thatsächlich von den Schwingungen des Grundtones in der Luft herrührten, und nicht von Obertönen im Glase.

Insgesamt entschlossen wir uns, den auf den Versuchen mit Luft abgeleiteten Wert von n anzunehmen, da in diesem Falle weniger experimentelle Einzelheiten, und daher weniger Irrtumsmöglichkeit vorhanden ist. Vergleicht man die Versuche mit Wasserstoff, Luft und Argon, so ergiebt sich, dass die Unsicherheit der Schwingungszahl etwa

0·5 % beträgt; später wird ausserdem gezeigt werden, dass die besondere Weise, in der diese Konstante in der Gleichung auftritt, die Bedeutung der Unsicherheit viel geringer macht, als man auf den ersten Blick annehmen möchte.

IV. Berechnung der adiabatischen Elastizität.

Nachdem wir das Volum von 1 g berechnet hatten, das zu jeder beobachteten Temperatur und Druck gehörte, und auch die zugehörige mittlere Wellenlänge gemessen hatten, berechneten wir die Schallgeschwindigkeit in dem Äthergas nach der Formel

$$V = n\lambda,$$

wo V die Geschwindigkeit, $n = 17566$ die Schwingungszahl und λ die Wellenlänge ist. Folgende Resultate wurden erhalten.

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
	Temperatur 100°		
3·932	71·22	11·41	4·0174 × 10⁸
4·761	55·97	11·08	3·7884
4·422	61·67	11·00	3·7338
4·843	52·20	10·94	3·6933
4·876	50·35	10·88	3·6528
4·921	Flüssig		
	Temperatur 110°		
4·089	69·49	11·54	4·1190 × 10⁸
4·629	60·17	11·41	4·0175
5·016	54·66	11·36	3·9823
5·289	50·93	11·14	3·8296
5·609	47·32	11·04	3·7611
5·905	43·70	11·04	3·7611
6·080	40·08	10·67	3·5131
6·100	Flüssig		
	Temperatur 120°		
4·232	69·50	11·87	4·3478 × 10⁸
4·803	60·26	11·65	4·1882
5·218	54·62	11·47	4·0597
5·833	47·32	11·25	3·9054
6·196	43·71	11·37	3·9892
6·623	40·09	10·97	3·7136
7·073	36.50	10·71	3·5396
7·301	34·70	10·60	3·4673
7·452	32·91	10·75	3·5661
7·579	Flüssig		
	Temperatur 130°		
4·378	70·51	12·08	4·5031 × 10⁸
4·965	61·06	11·98	4·4288
5·389	55·42	11·49	4·0739
6·073	48·01	11·85	4·3332
6·447	44·34	11·25	3·9054
6·900	40·67	11·25	3·9054
7·424	37·03	11·34	3·9682
8·001	33·39	10·85	3·6327
8·299	31·57	10·44	3·3633
8·683	29·75	10·22	3·2231
9·331	Flüssig		
	Zweite Füllung. Im Brombenzoldampf. Temperatur 130°		
4·317	70·22	12·06	4·4882 × 10⁸
4·940	60·80	11·88	4·3552
5·366	55·26	11·71	4·2314
6·061	47·81	11·43	4·0315
6·432	44·16	11·26	3·9124
6·883	40·50	11·29	3·9332
7·419	36·88	10·86	3·6394
7·971	33·26	10·58	3·4542
9·073	29·62	10·37	3·3184
9·272	27·81	10·30	3·2738
9·445	Flüssig		
	Temperatur 140°		
4·586	67·29	12·28	4·6534 × 10⁸
5·070	58·26	12·14	4·5479
5·649	52·88	11·90	4·3699
6.394	45·82	11·73	4·2459
6·798	42·31	11·67	4·2025
7·290	38·81	11·53	4·1023
7·830	35·34	11·48	4·0668
8·725	31·81	11·00	3·7338
9·487	28·39	10·62	3·4883
9·912	26·65	10·56	3·4410
10·373	24·92	10·44	3·3633

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
Temperatur 150°			
4·830	65·61	12·37	$4·7218 \times 10^8$
5·451	56·81	12·23	4·6156
5·930	51·56	12·14	4·5479
6·685	44·67	11·94	4·3992
7·147	41·26	11·92	4·3846
7·632	37·84	11·57	4·1308
8·422	34·46	11·44	4·0386
9·281	31·07	11·21	3·8778
10·098	27·68	10·83	3·6193
11·074	24·29	10·75	3·5661
Dritte Füllung. Im Brombenzoldampf.			
Temperatur 140°			
10·898	23·00	10·06	$3·1230 \times 10^8$
11·550	21·20	9·87	3·0061
11·618	20·90	9·59	2·8439
11·675	20·75	9·70	2·9034
Temperatur 150°			
11·401	22·80	10·55	$3·4346 \times 10^8$
12·469	19·80	10·14	3·1729
Vierte Füllung. Frischer Äther. Im Anilindampf.			
Temperatur 150°			
5·483	57·10	12·28	$4·6534 \times 10^8$
6·733	44·88	12·00	4·4436
7·627	38·88	11·67	4·2025
8·657	32·94	11·43	4·0315
10·081	27·04	11·06	3·7746
Temperatur 160°			
5·719	56·39	12·43	$4·7677 \times 10^8$
7·051	44·32	12·03	4·4659
7·973	38·40	11·89	4·3624
9·068	32·53	11·78	4·2822
9·413	26·70	11·33	3·9612
Fünfte Füllung. Im Anilindampf.			
Temperatur 170°			
18·195	12·13	9·14	$2·5779 \times 10^8$
18·649	11·48	8·56	2·2611
19·112	10·83	8·08	2·3249
19·191	10·05	7·97	1·9602
Temperatur 180°			
19·339	12·04	9·30	$2·6689 \times 10^8$
20·596	10·42	8·59	2·2769
21·471	9·46	8·26	2·1054
22·481	8·20	7·42	1·6990
22·533	7·57	7·55	1·7590

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
Temperatur 185°			
19·756	12·06	9·52	$2·7903 \times 10^8$
21·177	10·44	8·80	2·3896
22·135	9·48	8·30	2·1258
23·267	8·21	7·74	1·8486
23·847	7·58	7·37	1·6380
24·305	6·96	6·90	1·4692
24·368	6·33	6·65	1·3646
Sechste Füllung. Im Anilindampf.			
Temperatur 150°			
7·845	37·07	12·23	$4·6156 \times 10^8$
8·893	32·10	11·27	3·9193
9·578	29·13	11·00	3·7338
10·626	25·24	10·64	3·4934
11·232	23·31	10·37	3·3184
11·884	21·38	10·28	3·2610
12·025	19·47	10·25	3·2420
13·371	17·55	9·67	2·8856
13·687	16·60	9·58	2·8321
Temperatur 170°			
8·509	36·95	11·94	$4·3992 \times 10^8$
9·526	31·99	11·83	4·3185
10·276	29·04	11·55	4·1165
11·477	25·16	11·15	3·8363
12·890	21·31	10·90	3·6663
14·656	17.50	10·39	3·3313
19·246	Flüssig		
Temperatur 180°			
8·755	37·35	12·27	$4·6467 \times 10^8$
9·854	32·35	12·12	4·5328
10·644	30·04	11·78	4·2822
11·893	25·44	11·44	4·0386
13·398	21·55	11·25	3·9054
14·268	19.62	11·12	3·8157
15·294	17·69	10·71	3·5396
Siebente Füllung. Im Chinolindampf.			
Temperatur 185°			
19·650	12·27	9·26	$2·6460 \times 10^8$
21·056	10·63	8·75	2·3626
21·914	9·65	8·32	2·1360
22·488	9·00	7·91	1·9308
22·671	8·36	8·92	1·9848
23·281	7·72	7·63	1·7964
Temperatur 190°			
20·119	12·44	9·51	$2·7908 \times 10^8$
21·583	10·77	9·06	2·5330
22·613	9·77	8·52	2·2400

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
23·904	8·47	7·96	1·9552
24·530	7·82	7·64	1·8012
25·028	7·17	7·35	1·6671
25·478	6·53	7·00	1·5121
26·372	5·89	6·76	1·4102
	Temperatur 193·8°		
20·495	12·42	9·65	$2·8736 \times 10^8$
22·085	10·75	9·17	2·5948
23·107	9·76	8·90	2·4443
24·466	8·45	8·21	2·0799
25·205	7·81	7·86	1·9064
25·904	7·16	7·50	1·7358
26·235	6·52	7·17	1·5864
26·860	5·88	6·92	1·4777
27·302	4·92	6·14	1·1633
27·357	4·60	6·31	1·2286
	Temperatur 200°		
20·613	12·42	9·75	$2·9334 \times 10^8$
22·188	10·88	9·24	2·6346
23·260	9·76	8·90	2·4443
24·679	8·45	8·83	2·0952
25·315	7·81	7·91	1·9308
26·583	6·52	7·22	1·6086
27·144	5·88	7·04	1·5294
27·518	5·24	6·74	1·4018
	Temperatur 200°		
21·056	12·81	9·98	$3·0735 \times 10^8$
22·739	11·09	9·47	2·7674
23·806	10·06	9·12	2·5666
25·252	8·72	8·39	2·4498
26·024	8·05	8·62	2·2929
26·707	7·39	7·99	1·9700
27·438	6·73	7·69	1·8249
27·082	6·06	7·50	1·7358
	Achte Füllung. Gesättigter Dampf.		
	Temperatur 190°		
26·030	5·577	6·79	$1·4227 \times 10^8$
26·026	4·830	6·75	1·4060
	Temperatur 193·8°		
27·538	5·577	6.35	$1·2433 \times 10^8$
27·595	4·830	6·26	1·2092
27·595	4·383	6·09	1·1445
27·595	4·088	6·23	1·1977
27·646	3·798	6·22	1·1938
27·584	3·508	6·36	1·2482
27·584	3·217	6·55	1·2938
27·674	2·929	6·63	1·3564
27·758	2·929	7·07	1·5424
28·291	2·785	8·50	2·2295
29·722	2·641	10·45	3·3699

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
	Temperatur 195·15°		
27·949	5·577	6·48	$1·2957 \times 10^8$
28·147	4·830	6·13	1·1452
28·233	4·383	5·95	1·0925
28·258	4·088	5·85	1·0561
28·288	3·798	5·60	0·9677
28·389	3·508	5·47	0·9233
	Temperatur 193·8°		
27·441	5·577	6·35	$1·2443 \times 10^8$
27·605	4·830	6·37	1·2521
27·553	4·383	6·27	1·2131
27·553	4·088	6·21	1·1900
27·553	3·798	6·41	1·2679
	Flüssig		
27·553	3·798	6·08	$1·1407 \times 10^8$
27·553	3·508	6·25	1·2054
27·553	3·217	6·31	1·2287
27·580	2·929	6·65	1·3646
27·627	2·856	6·75	1·4060
27·958	2·785	7·93	1·9405
28·415	2·713	8·22	2·0850
28·817	2·641	9·15	2·5835
29·702	2·584	10·06	3·1230
	Temperatur 195·15°		
27·888	5·577	6·49	$1·2997 \times 10^8$
28·140	4·830	6·38	1·2561
28·166	4·383	6·19	1·1824
28·195	4·088	6·02	1·1183
28·206	3·798	5·44	0·9132
28·222	3·508	5·26	0·8538
28·275	3·362		
28·337	3·217		
28·598	3·073		
28·857	2·929		
29·253	2·856		
29·679	2·785		
30·358	2·713		
	Temperatur 195·15°		
28·235	3·362	5·24	$0·8473 \times 10^8$
28·278	3·217	5·57	0·9574
28·337	3·073	5·80	1·0381
28·598	2·929	6·99	1·5078
28·857	2·856	7·62	1·7918
29·253	2·785	8·54	2·2506
29·679	2·713	8·70	2·3357
30·358	2·641	9·72	2·9155

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.	Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
Temperatur 195·15°				Temperatur 200°			
27·968	5·577	6·45	$1·2838 \times 10^8$	29·432	5·577	6·82	$1·4353 \times 10^8$
28·137	4·830	6·07	1·1370	29·870	4·830	6·39	1·2600
28·165	4·383	5·92	1·0815	29·964	4·383	6·26	1·2092
28·207	4·088	5·72	1·0096	30·258	4·088	6·16	1·1709
28·223	3·798	5·49	0·9301	30·355	3·798	6·13	1·1596
28·223	3·508	5·18	0·8280	30·457	3·508	6·39	1·2600
28·311	3·217	5·42	0·9065	30·823	3·217	7·00	1·5121
28·625	2·929	7·06	1·5380				
28·892	2·856	7·51	1·7404				
29·158	2·785	8·50	2·2295				
29·649	2·713	8·97	2·4829				
30·225	2·641	9·91	3·0305				

Nach diesen Beobachtungen wurde eine Reihe von Isothermen mit V gegen das Volum gezeichnet (Fig. 4). Die Ergebnisse sind nicht sehr übereinstimmend; einige weichen weit ab. Dies war zu erwarten, da es nicht immer möglich war, den Stab in solcher Weise zu reiben, dass der erforderliche Ton entstand. Ein derart befestigter Stab kann vielerlei Schwingungen ausführen, und seine Hauptschwingung kann, wenn sie auch meist entsteht, infolge irgend einer Verschiedenheit im Reiben durch eine andere ersetzt werden. Ingesamt zeigen indessen die Kurven eine gute Übereinstimmung. Wenn eine Anzahl Kurven, wie diese, die voneinander um regelmässige Abstände entfernt sind, gezeichnet wird, so gewährt die Lage von jeder einzelnen eine Kontrolle für die ihrer Nachbarn, und ein guter Anschluss an die Wahrheit kann aus sehr wenig versprechendem Material gewonnen werden[1]).

Die Kurven wurden dazu verwertet, die Grössen V^2 für gleiche Volume, von 70 abwärts bis zu 20 ccm pro g, in Stufen von 5 zu 5 ccm, und von da ab in kleineren Intervallen, 17·5, 15, 14, 13 u. s. w. bis zu 4 ccm abzulesen.

Aus diesen Zahlen wurde eine neue Zeichnung hergestellt, indem V^2/v gegen die Temperaturen eingetragen wurden; die Linien waren also Isochoren. Es ergab sich, dass diese Linien nicht weit von Geraden abwichen; sie schnitten sich bei kleinen Volumen. Vermutlich würden sie sich auch bei grossen Volumen schneiden, wenn sie weit genug ge-

[1]) Die in Fig. 4 gegebenen Kurven sind thatsächlich mit Hilfe der Formel auf Seite 402 berechnet worden; sie stellen das ausgeglichene Ergebnis einer Reihe ähnlicher Kurven dar, die als Wiedergabe der unmittelbaren Beobachtungen gezeichnet worden waren. Sie stimmen mit den Beobachtungen besser überein, als es die ursprünglichen, aus freier Hand gezogenen Kurven thaten.

führt werden würden. Wir halten die Wiedergabe dieser Zeichnung nicht für notwendig, da sie virtuell in Fig. 4 enthalten ist.

Der Wert V/v ist natürlich identisch mit dem der adiabatischen Elastizität und hat, wie die isotherme Elastizität, die Dimension eines

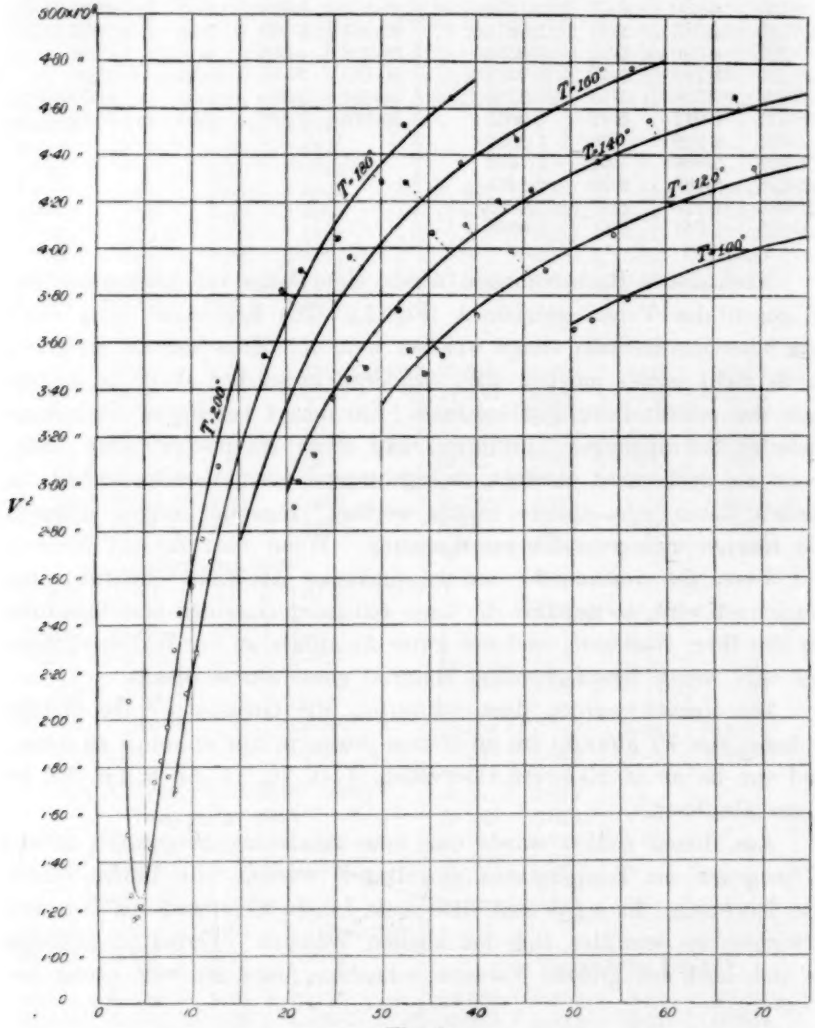


Fig. 4.

Drucks. Erinnern wir uns, dass die Geschwindigkeit V in cm/Sek. und die Volume v in ccm/g gemessen worden ist, so folgt, dass die wie oben berechnete Elastizität sich in absoluten Einheiten, Dyne/cm², er-

giebt. Der Bequemlichkeit wegen wurde der Druck auf Millimeter Quecksilber umgerechnet, was durch Division mit 1334·2 erfolgt.

V. Mathematische Diskussion der vorstehenden Resultate.

Wir bemerkten oben, dass die adiabatische Elastizität annähernd eine lineare Funktion der Temperatur ist, und diese Thatsache gab Hoffnung, die Versuchsergebnisse unter die Gewalt der Analysis zu bringen. Eine Untersuchung der Zeichnung ergiebt, dass die Unterschiede zwischen den wirklich gezeichneten Isochoren und geraden Linien nicht grösser ist, als die Unsicherheit durch Versuchsfehler, so dass, soweit die Beobachtung geht, es möglich ist, dass die Isochoren wirklich Gerade sind. Sollte es sich selbst bei späteren Untersuchungen herausstellen, dass die Isochoren schwach gekrümmt sind, so kann die Annahme, sie seien Gerade, als erste Annäherung an die Wahrheit angesehen werden, und als eine berechtigte Vereinfachung der verwickelten Aufgabe.

Wird die adiabatische Elastizität, in mm Quecksilber gemessen, E genannt, so können wir setzen

$$E = gT - h,$$

wo g und h Funktionen des Volums allein sind. Nun hat einer von uns mit Dr. S. Young gezeigt, dass bei konstantem Volum eine lineare Beziehung zwischen Druck und Temperatur besteht, so dass wir setzen können

$$p = bT - a,$$

wo b und a Funktionen des Volums allein sind (diese Zeitschr. **1**, 434). Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich die Temperatur eliminieren, und wir erhalten

$$E = \frac{g(p+a)}{b} - h,$$

$$= \frac{g}{b}p - h + \frac{ga}{b}.$$

Hieraus folgt, dass bei konstantem Volum E sich als lineare Funktion von p darstellen lässt; der nächste Schritt ist offenbar, den Wert von g/b zu finden. Für diesen Zweck wurde das Isochoren-Diagramm benutzt; ein gerades Lineal wurde so gut als möglich durch die gezeichneten Punkte gelegt, und das Gefälle dieses Lineals gab den Wert g. Um b zu erhalten, war nur nötig, die Werte aus der Abhandlung von Ramsay und Young zu benutzen. Als g/b für verschiedene Volume berechnet wurde, ergab es sich nahezu konstant; die vorhandenen Unterschiede zeigten keinen stetigen Gang, sondern fielen unregelmässig nach beiden Seiten, als schwankten sie um einen Mittelwert.

Als ein genügendes Mittel aller Werte mag $g/b = 11/9$ angenommen werden. Wir können demgemäss setzen

$$E = \frac{11}{9} p - h + \frac{11}{9} a,$$

woraus sich die Gleichung ergiebt

$$V^2 = 1631\, pv - f(v),$$

wo $f(v)$ eine Funktion des Volums allein ist. Um $f(v)$ zu bestimmen, schreiben wir $f(v) = 1631\, pv - V^2$.

Halten wir die Temperatur konstant und ändern das Volum, so ergeben sich Werte von $f(v)$, die wenig voneinander abweichen; das arithmetische Mittel wurde als der wahre Wert von $f(v)$ für das besondere Volum angenommen. So wurde $f(v)$ für eine grosse Anzahl einzelner Volume berechnet, und es ergab sich, dass die Zahlen annähernd durch die empirische Formel

$$f(v) = \frac{785\,300\,000}{v^{2/3}} - \frac{317\,700\,000}{v^{4/3}} - \frac{3114\,000\,000}{v^2}$$

dargestellt werden können.

Die vorstehende Formel wurde aus einer grossen Zahl versuchter ausgewählt und stellt die beobachteten Werte recht gut dar, doch soll sie als nicht mehr als eine empirische Formel angesehen werden. Leider ist die kinetische Gastheorie nicht entwickelt genug, um uns *a priori* eine Kenntnis über die zu erwartende Form der Funktion $f(v)$ zu gewähren; wir sind daher gezwungen, zu einem empirischen Ausdruck unsere Zuflucht zu nehmen. Durch einen grossen Aufwand von Zeit und Arbeit wird es wohl möglich sein, für $f(v)$ einen einfacheren Formelausdruck zu finden, der gleichzeitig genauer in seinen Ergebnissen ist, doch erschien uns der Betrag an Mühe, den eine solche Untersuchung erfordert, zu gross für den Fall zu sein. Die Formel kann für Interpolationen innerhalb des untersuchten Gebietes mit Recht benutzt werden, eine Extrapolation mit ihrer Hilfe wäre aber willkürlich.

Wir schreiben nun die Gleichung für V folgendermassen:

$$V = 1631\, pv - \frac{785\,300\,000}{v^{2/3}} + \frac{317\,700\,000}{v^{4/3}} + \frac{3114\,000\,000}{v^2}$$

Diese Formel ist als das Ergebnis von vier aufeinanderfolgenden Annäherungen gewonnen worden, und es ist möglich, dass jede einzelne Annäherung uns von den Thatsachen weiter entfernt hat. Andererseits lässt sich denken, dass die Irrtümer der verschiedenen Annäherungen sich gegenseitig neutralisiert haben. Es erschien deshalb angezeigt, die

Formel durch die Berechnung der Isothermen und den Vergleich mit den Messungen zu erproben. Das Ergebnis ist in Fig. 4 zur Darstellung gekommen, und man überzeugt sich leicht, dass die berechneten Isothermen als eine Reihe von ausgeglichenen Kurven anerkannt werden können, die innerhalb der beobachteten Punkte liegen.

Aus der Gleichung für V^2 erhalten wir

$$E = \frac{11}{9} p - \frac{785\,300\,000}{1334{\cdot}2} v + \frac{317\,700\,000}{1334{\cdot}2} v + \frac{3114\,000\,000}{1334{\cdot}2} v$$

oder

$$-v\frac{dp}{dv} = \frac{11}{9} p - \frac{588\,600}{v^{5/3}} + \frac{238\,100}{v^{1/3}} + \frac{2\,334\,000}{v^3}.$$

Durch Multiplizieren mit $-v^{2/9}$ erhalten wir

$$v^{11/9}\frac{dp}{dv} + \frac{11}{9} p v^{2/9} = \frac{588\,600}{v^{13/9}} - \frac{238\,100}{v^{10/9}} - \frac{233\,400}{v^{25/9}};$$

durch Integration

$$pv^{11/9} = k - \frac{9}{4}\cdot\frac{588\,600}{v^{4/9}} + \frac{9}{10}\cdot\frac{238\,100}{v^{10/9}} + \frac{9}{16}\cdot\frac{2\,334\,000}{v^{16/9}},$$

und daraus

$$p = \frac{k}{v^{11/9}} - \frac{1\,324\,000}{v^{5/3}} + \frac{214\,300}{v^{1/3}} + \frac{1\,313\,000}{v^3}.$$

Über die Konstante k können wir verfügen, und wir können sie so wählen, dass die Adiabate durch einen vorgeschriebenen Punkt geht. Geben wir k eine Reihe verschiedener Werte, so erhalten wir ein System von Adiabaten. Ein bequemes System erhalten wir, wenn wir für k folgeweise die Werte 710000, 720000, 730000, 740000, 750000, 760000 annehmen. Ein solches System ist in Fig. 5 dargestellt. Die Kurven sind für den grössten Teil ihrer Länge so gezeichnet, dass sie den allgemeinen Charakter derselben zur Anschauung bringen; aber nur der zwischen den angegebenen Isothermen liegende Teil ist experimentell untersucht worden und demgemäss zuverlässig. Die Adiabate für $k =$ 720000 geht nahe zum kritischen Punkt.

Das System von Isothermen und Adiabaten, die einander durchschneiden, teilt die pv-Ebene in eine Anzahl krummliniger Parallelogramme, wie sie in Maxwells Theorie der Wärme (S. 156 der englischen Ausgabe) angegeben sind. Ist unsere Deutung der Versuchsergebnisse richtig, so muss es möglich sein, das System der Adiabaten so zu wählen, dass alle Parallelogramme flächengleich sind. Die nachstehende thermodynamische Untersuchung wird zeigen, in welchem Masse dies möglich ist.

Wir nehmen an, dass die Gleichung der Isothermen eines Gases in der Gestalt

$$p = bT - a$$

geschrieben werden kann, wo b nur Funktionen des Druckes sind.

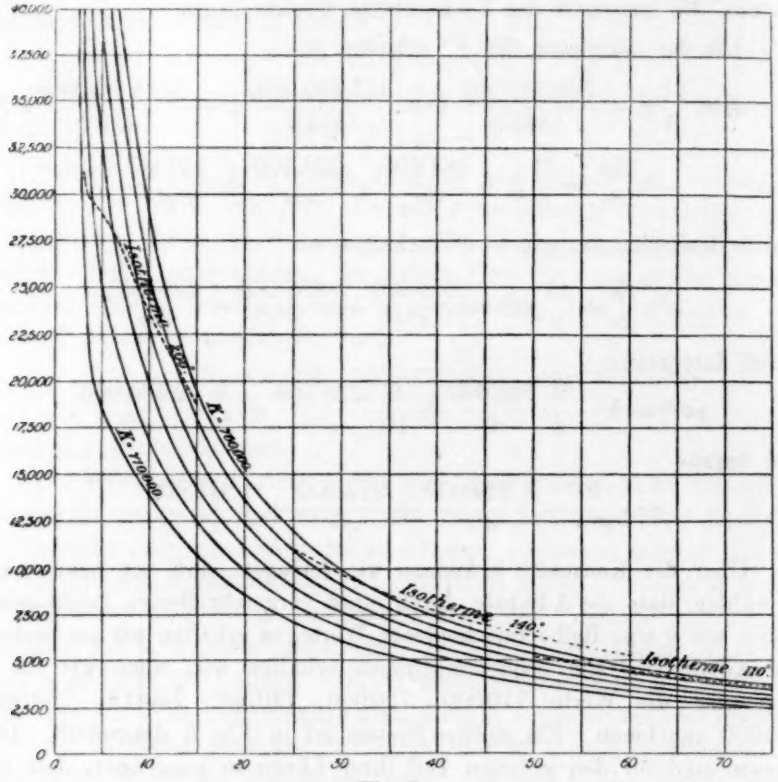


Fig. 5.

Wir nehmen ferner an, dass die Gleichung für die adiabatische Elastizität in der Gestalt geschrieben werden kann

$$E = gT - h,$$

wo g und h wieder nur Funktionen des Druckes sind. Wird nun T eliminiert und durch seinen Wert $-v\frac{dp}{dv}$ ersetzt, so ergiebt sich, dass wir für p eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung mit der unabhängigen Veränderlichen v haben. Das Integral einer solchen Gleichung muss von der Gestalt

$$p = k\psi + \chi$$

sein, wo k die Integrationskonstante und ψ und χ Funktionen von v

allein sind; wir müssen also haben $\psi' / \psi = -g/bv$. Diese Gleichung bestimmt ein System von Adiabaten, wenn man für k folgeweise verschiedene Werte annimmt, und indem wir zwei benachbarte Werte k und $k + dk$ nehmen, erhalten wir zwei beliebig nahe Adiabaten. Es sollen nun zwei Adiabaten durch zwei Isothermen mit den Temperaturen T und $T + dT$ geschnitten werden; dann muss die Fläche der entstandenen unendlich kleinen Parallelogramme nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik von T unabhängig sein (Fig. 6).

Fig. 6.

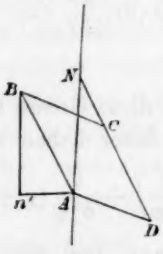


Fig. 7.

In Fig. 7 stelle $ABCD$ dieses kleine Parallelogramm dar; durch Verdrehung der Figur, wie es Maxwell für die Ableitung seiner vier thermodynamischen Beziehungen thut (a. a. O. S. 166), erhalten wir:

Fläche $ABCD$ = Druckzunahme beim Übergang von einer Adiabate zur höheren bei konstantem Volum,

× Volumenzunahme beim Übergang von einer höheren Isotherme zur niederen längs einer Adiabate,

$$= -\psi\, dk \left(\frac{dv}{dT}\right)_k dT.$$

Alle Änderungen von Druck, Volum und Temperatur sind nun, wenn sie klein sind, dem Gesetze unterworfen:

$$dp = b\,dT + \left(T\frac{db}{dv} - \frac{da}{dv}\right) dv.$$

Bezeichnen wir die Differentation nach v durch Striche, so können wir dies schreiben:

$$dp = b\,dT + (b'T - a')\,dv.$$

Ebenso wird eine adiabatische Änderung der Beziehung unterworfen sein:

$$dp = (k\psi' + \chi')\,dv.$$

Hieraus folgt

$$b\,dT + (b'T - a')\,dv = (k\psi - \chi')\,dv$$

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_k = \frac{b}{k\psi' + \chi' + a' - bT} = \frac{b}{k\psi' + \chi' + a' - b'\dfrac{p+a}{b}}$$

$$= \frac{b}{k\psi' + \chi' + a' - \dfrac{b'a}{b} - \dfrac{b'}{b}(k\psi + \chi)} = \frac{b}{k\left(\psi' - \dfrac{b'}{b}\psi\right) + \chi' + a' - \dfrac{b'}{b}(\chi + a)}.$$

Daher

$$-\psi(v)\left(\frac{dv}{dT}\right)_k = \frac{b\psi}{k\left(\psi\dfrac{b'}{b} - \psi'\right) + \dfrac{b'}{b}(\chi + a) - \chi' - a'}.$$

Nun ist diese Grösse unabhängig von T, so lange wir k unverändert lassen, und daher haben wir

$$k\left(\frac{b'}{b^2} - \frac{\psi'}{b\psi}\right) + \frac{b'}{b^2\psi}(\chi + a) - \frac{\chi' + a'}{b\psi} = \text{einer Funktion von } k \text{ allein.}$$

Dies kann nur der Fall sein, wenn die Ausdrücke $\dfrac{b'}{b^2} - \dfrac{\psi'}{b\psi}$, $\dfrac{b'}{b\psi^2}(\chi + a) - \dfrac{\chi' + a'}{b\psi}$ Funktionen von k allein sind. Aus der Form der beiden Funktionen ersieht man, dass sie nur Funktionen von v allein sein können; daher müssen sie numerische Konstanten sein. Sei

$$\frac{b'}{b^2} - \frac{\psi'}{b\psi} = C,$$

dann ist

$$\frac{b'}{b} - Cb = \frac{\psi'}{\psi}.$$

Substituieren wir dies für $\dfrac{\psi'}{\psi}$, so können wir schreiben

$$b'/b - Cb = -g/bv,$$

so dass

$$g = Cb^2v - b'v.$$

So lange keine Voraussetzung über die Beziehung zwischen g und b gemacht wird, giebt die Gleichung nur g als Funktion von b. Die gezogenen Adiabaten waren indessen das Ergebnis der Annahme, dass g/b konstant ist; wird diese Bedingung eingeführt, so ergiebt sich für die Form von b eine Einschränkung. Wir bezeichnen den konstanten Wert von g/b mit γ und haben dann

$$b'/b^2 + g/b^2v = C \quad \text{oder} \quad b'/b^2 + \gamma/bv = C.$$

Setzen wir $1/b = u$, so haben wir

$$du/dv - \gamma u/v = -C.$$

Die Gleichung lässt sich leicht integrieren, und wir erhalten

$$u = \frac{1}{R}(v + ev^{\gamma}),$$

so dass

$$b = \frac{R}{v + ev^{\gamma}},$$

wo R und e Konstanten sind, über die wir verfügen können.

Beschränken wir uns auf Werte der Volume, die zwischen 70 und 4 liegen, so können die Werte von b annähernd durch die obige Formel dargestellt werden, indem man passende Werte für R und e wählt. Wollten wir aber versuchen, mittels einer solchen Formel auf grosse Volume zu extrapolieren, so würden wir Ergebnisse erhalten, die in völligem Widerspruche mit der Erfahrung stehen. Dies zeigt wiederum die Notwendigkeit, den Bereich unserer Formeln strikt auf den Teil des Gebietes zu beschränken, welcher experimentell untersucht worden ist.

Anhang. Versuche mit flüssigem Äther.

Bei den Versuchen mit flüssigem Äther war der Apparat und die Versuchsmethode genau dieselbe, wie beschrieben.

Das Volum von 1 g Äther wurde wie früher nicht unmittelbar gemessen, sondern aus den Werten von Druck und Temperatur abgeleitet. In der Flüssigkeit konnten leichter wohldefinierte Staubfiguren erhalten werden, als im Gase.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
Temperatur 100°			
4·859	1·638	37·67	$43{\cdot}786\times10^8$
15·834	1·6225	38·20	45·026
28·665	1·610	40·43	50·436
Temperatur 120°			
7·496	1·735	32·42	$32{\cdot}431\times10^8$
15·823	nichtge-	33·50	34·707
28·644	messen	35·25	38·341
Temperatur 150°			
13·281	1·931	23·33	$16{\cdot}794\times10^8$
15·861	1·913	24·53	18·567
18·550	1·903	25·00	19·285
21·595	1·894	25·47	20·017
28·712	1·870	27·34	23·064
Temperatur 175°			
19·998	2·218	15·27	$7{\cdot}195\times10^8$
21·625	2·208	15·61	7·519
23·565	2·176	16·64	8·544
28·753	2·110	18·54	10·606
Temperatur 185°			
23·356	2·490	10·93	$3{\cdot}686\times10^8$
24·677	2·424	12·52	4·859
25·898	2·376	13·23	5·401
27·250	2·330	14·42	6·416
28·753	2·299	15·19	7·120
30·431	2·262	15·97	7·869
32·313	2·229	16·84	8·750

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
	Temperatur 190°		
25·074	2·730	8·35	$2·151 \times 10^8$
25·867	2·668	9·81	2·969
27·250	2·546	11·61	4·159
28·753	2·463	12·81	5·063
30·431	2·398	14·04	6·082
32·313	2·342	15·18	7·110
36·681	2·256	17·12	9·044
	Temperatur 195°		
25·898	[1])	7·14	$1·573 \times 10^8$
27·250	3·285	7·22	1·608
28·753	2·779	9·58	2·832
30·431	2·601	11·28	3·926
32·313	2·501	12·79	5·047
34·441	2·426	14·07	6·108
36·681	2·366	15·31	7·233
39·700	2·307	16·50	8·400

Druck	Volum von 1 g	Wellenlänge in mm	Geschwindigkeit cm/Sek.
	Temperatur 200°		
30·431	3·282	8·20	$2·075 \times 10^8$
32·313	2·803	10·28	3·261
34·441	2·632	11·90	4·370
36·681	2·520	13·46	5·590
39·700	2·415	15·00	6·943
	Temperatur 205°		
30·398	[1])	6·67	$1·373 \times 10^8$
33·282	3·314	7·62	1·792
34·409	2·931	9·84	2·988
36·681	2·721	11·62	4·166
39·658	2·565	13·13	5·319
	Temperatur 210°		
32·282	[1])	7·10	$1·555 \times 10^8$
34·409	3·535	7·88	1·916
36·681	3·122	9·83	2·981
39·658	2·788	11·57	4·131

Werden diese Zahlen wie früher behandelt, so ergeben sich die Isochoren für V^2/v wieder als gerade Linien. Die Untersuchung wurde nicht weiter geführt, da die erforderliche Formel noch verwickelter erscheint, als im Falle der grösseren Volume; die obenstehenden Versuchszahlen sind indessen mitgeteilt worden, da sie denen, die ein Interesse am Gegenstande nehmen, von Nutzen sein können.

[1]) Das Volum wurde nicht abgelesen, die Kurve läuft nahezu horizontal.

Bestimmung der Affinitätsgrössen und Dissociationswärmen einiger Stickstoffsäuren.

Von

E. Baur.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der k. bayr. Akad. der Wissensch.)

Von Herrn Prof. Thiele mit der Messung der Leitfähigkeit von Stickstoffsäuren beauftragt, ergab sich die Nötigung, den einen dieser Körper, den Nitroharnstoff, behufs Vergleich mit dem Nitramid, ausser bei der meist üblichen Temperatur von 25° auch bei 0° zu messen. Dabei zeigte sich eine auffallend grosse Veränderlichkeit der Konstanten des Nitroharnstoffs mit der Temperatur. Da ein solches Verhalten nicht ohne Interesse schien, studierte ich dasselbe eingehender.

Jahn[1]) fand, dass der Dissociationsgrad der ersten fünf Fettsäuren zwischen 10° und 40° eine Änderung von rund 3—5% erleidet, und Euler[2]), der aromatische Karbonsäuren zwischen 0° und 50° untersuchte, konnte bei diesen zwar eine etwas grössere Veränderlichkeit nachweisen, doch stieg dieselbe nicht über etwa 10%.

Ich habe nun mittels Wechselstrom und Telephon die Leitfähigkeiten von Nitrourethan, Nitroharnstoff und Amidotetrazol bei 0°, 10°, 20°, 30° und 40°, sowie von Benzolsulfonitramin bei 0° gemessen. Letzteres erwies sich als so stark dissociiert, dass es aus dem Bereich der weiteren Untersuchung herausfiel.

Alle Messungen wurden doppelt ausgeführt. Die benutzten beiden Widerstandsgefässe waren längere Zeit ausgekocht worden. Ihre Kapazität wurde mit $^1/_{50}$-normaler Chlorkaliumlösung bei 18° und 25° bestimmt. Das Mittel aus sechs solchen Bestimmungen wurde als die wahre Kapazität angenommen. Wiederholte Nachbestimmungen bestätigten die Werte. Das Wasser wurde über $KMNO_4$ destilliert und in

[1]) Über die Abhängigkeit etc.: Diese Zeitschr. **16**, 72.
[2]) Über die Abhängigkeit etc.: Diese Zeitschr. **21**, 257.

Kolben von Jenaer Glas aufbewahrt. Sein Leitvermögen betrug durchschnittlich bei:

0°	0·0000019
10	0·0000022
20	0·0000025
30	0·0000028
40	0·0000032

Von der Leitfähigkeit der Salze wurde es in der üblichen Weise in Abzug gebracht.

Die Lösungen wurden durch genaues Abwägen der festen Substanz und Lösen in geaichten Masskolben in der gewünschten Konzentration hergestellt. Die Verdünnungen wurden ebenfalls in Masskolben vorgenommen. Die $^1/_{1000}$-normalen Lösungen der Natriumsalze unserer Säuren wurden hergestellt, indem Natrium in dem über Permanganat destillierten Wasser aufgelöst, die so erhaltene Natronlauge ungefähr auf den Gehalt $^1/_{100}$-normal gebracht und hierauf mit $^1/_{100}$-normaler Salzsäure genau titriert wurde. Dann wurde hiervon die erforderliche Menge zu einem Liter $^1/_{1000}$-normaler Natronlauge verdünnt und darin die abgewogene äquivalente Menge der festen Säure aufgelöst.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet:

t die Temperatur,

v die Anzahl Liter, die ein g-Äquivalent Substanz gelöst enthalten,

λ (beob.) das aus den gemessenen Widerständen berechnete Leitvermögen,

λ (Mittel) das Mittel aus den beiden vorigen Werten.

Die Messungen ergaben:

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
		Nitroharnstoff, $NH_2CONHNO_2$.		
0°	32	9·18	9·30	9·24
	64	12·82	12·94	12·88
	128	18·22	18·39	18·31
	256	25·41	25·48	25·45
	512	35·32	35·77	35·55
10°	32	14·07	13·97	14·01
	64	19·47	19·27	19·37
	128	27·09	26·82	26·95
	256	38·05	37·83	37·94
	512	51·73	51·45	51·59
20°	32	18·81	18·76	18·76
	64	26·31	26·17	26·24
	128	36·20	36·03	36·12
	256	49·56	49·41	49·49
	512	69·01	69·07	69·04

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
30°	32	23·73	23·75	23·74
	64	32·68	31·80	32·74
	128	45·00	44·50	44·95
	256	60·47	60·15	60·31
	512	80·88	80·44	80·66
40°	32	27·63	28·01	27·82
	64	37·95	38·16	38·05
	128	50·68	50·61	50·65
	256	66·39	66·15	66·27
	512	85·50	85·02	85·26
	Nitrourethan, $C_3H_5OCONHNO_2$.			
0°	16	15·86	15·75	15·80
	32	22·26	22·19	22·23
	64	30·88	30·85	30·87
	128	42·29	42·22	42·25
	256	57·39	57·23	57·31
10°	16	22·04	22·02	22·03
	32	31·08	31·06	31·07
	64	43·07	43·01	43·04
	128	58·11	58·39	58·60
	256	79·15	78·74	78·45
20°	16	29·16	28·65	28·90
	32	40·88	40·85	40·87
	64	56·66	56·60	56·63
	128	77·28	76·79	77·54
	256	104·1	104·7	104·4
30°	16	36·42	36·52	36·47
	32	51·13	51·21	51·18
	64	70·35	70·52	70·44
	128	95·67	95·60	95·64
	256	127·9	127·0	127·5
40°	16	43·94	43·91	43·93
	32	61·49	61·54	61·52
	64	84·76	84·53	84·65
	128	114·6	114·2	114·4
	256	151·8	152·2	152·0
	Amidotetrazol, NH_2CN_4H.			
0°	20	0·6208	0·6250	0·6229
	40	0·8784	0·8759	0·8771
	80	1·210	1·217	1·214
	160	1·750	1·747	1·749
	320	2·481	2·470	2·476

t	v	λ (beob.)		λ (Mittel)
10°	20	0·8982	0·9037	0·9009
	40	1·272	1·278	1·275
	80	1·750	1·766	1·758
	160	2·504	2·523	2·513
	320	3·546	3·541	3·544
20°	20	1·243	1·254	1·249
	40	1·765	1·770	1·768
	80	2·438	2·462	2·450
	160	—	3·517	3·517
	320	4·936	4·967	4·951
30°	20	1·637	1·641	1·639
	40	2·298	2·317	2·308
	80	3·266	3·230	3·248
	160	4·594	4·590	4·592
	320	6·398	6·440	6·419
40°	20	2·062	2·073	2·068
	40	2·930	2·865	2·903
	80	4·075	4·085	4·080
	160	5·751	5·768	5·760
	320	8·125	8·125	8·125
		Benzolsulfonitramin, $C_6H_5SO_2NHNO_2$.		
0°	40	213·7	214·2	214·0
	80	218·5	219·6	219·1
	160	221·4	222·9	222·2
	320	224·4	225·4	224·9
		$^1/_{1000}$-norm. Natriumnitroharnstoff.		
0°		88·19	89·09	88·64
10		118·2	118·8	118·5
20		151·5	152·0	151·8
30		182·1	182·5	182·3
40		215·5	214·4	215·0
		$^1/_{1000}$-norm. Natriumnitrourethan.		
0°		57·58		
10		77·55		
20		100·5		
30		124·3		
40		150·4		
		$^1/_{1000}$-norm. Natriumamidotetrazol.		
0°		68·15	68·05	68·1
10		90·95	91·45	91·2

t	$\lambda_{(beob.)}$		$\lambda_{(Mittel)}$
20	115·9	115·6	115·8
30	140·5	140·8	140·7
40	170·7	171·2	171·0

$^1/_{1000}$-norm. Natriumbenzolsulfonitramin.

0°	57·06	57·58	57·32

Zu den Leitfähigkeiten der $^1/_{1000}$-normalen Natriumsalze müssen wir nun, um $\lambda_{\infty\ RH}$ zu finden, jeweils $\lambda_{\infty\ (HCl-NaCl)}$ hinzuzählen. Ich benutze dabei die Werte, die H. Euler in seiner erwähnten Arbeit „Über die Abhängigkeit des Dissociationsgrades etc.“ [1]) hierfür angiebt, und finde so für λ_∞:

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
0°	268·2	237·2	247·7
10	335·7	294·8	308·4
20	403·2	351·9	367·2
30	464·4	406·4	422·8
40	524·5	459·9	480·5

t	Benzolsulfonitramin
0°	236·9

Nunmehr sind wir im stande, die Dissociationskonstanten nach Ostwalds Gesetz:

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)v} = C$$

zu bestimmen. Die Rechnungen ergeben für $100\,C$:

1. Nitroharnstoff.

v	0°	10°	20°	30°
32	0·00384	0·00568	0·00712	0·00861
64	0·00378	0·00552	0·00708	0·00836
128	0·00391	0·00549	0·00689	0·00811
256	0·00390	0·00562	0·00702	0·00757
512	0·00399	0·00545	0·00691	0·00713
Mittel:	0·00388	0·00555	0·00700	

Die Werte von C bei 30° zeigen keine Konstanz mehr. Offenbar fängt Nitroharnstoff bei 30° an, mit Wasser zu reagieren [2]). Bei 40° ist die Unkonstanz noch stärker; ich verzichte daher auf die Wieder-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 263.

[2]) Thiele erwähnt, dass die konzentrierte wässerige Lösung sich unter 60° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt (vergl. Ann. der Chemie **288**, 283).

gabe der Zahlen und will nur anführen, dass für $v = 32$ sich $100C$ zu 0·00928 ergiebt, ein Wert, der jedenfalls schon zu klein ist.

2. Nitrourethan.

v	0°	10°	20°	30°	40°
16	(0·0297	0·0377	0·0459	0·0553	0·0630)
32	0·0303	0·0388	0·0477	0·0568	0·0646
64	0·0304	0·0390	0·0482	0·0568	0·0648
128	0·0302	0·0385	0·0486	0·0578	0·0643
256	0·0301	0·0387	0·0488	0·0560	0·0638
Mittel:	0·0303	0·0385	0·0483	0·0571	0·0644

Die Werte der Konstanten für $v = 16$ sind bei sämtlichen Temperaturen niedriger als die Durchschnittswerte bei den übrigen Verdünnungen. Man befindet sich hier an der Grenze der strengen Gültigkeit von Ostwalds Gleichung. Die Mittelwerte sind deshalb nur aus den Werten der vier übrigen Verdünnungen gezogen.

3. Amidotetrazol[1]).

v	0°	10°	20°	30°	40°
20	0·0000317	0·0000409	0·0000581	0·0000754	0·0000925
40	0·0000315	0·0000429	0·0000582	0·0000749	0·0000917
80	0·0000302	0·0000409	0·0000560	0·0000744	0·0000909
160	0·0000314	0·0000418	0·0000578	0·0000745	0·0000909
320	0·0000313	0·0000417	0·0000575	0·0000731	0·0000909
Mittel:	0·0000312	0·0000416	0·0000573	0·0000744	0·0000914

Wie man sieht, ist die Zunahme der Konstanten des Nitroharnstoffs, Nitrourethans und Amidotetrazols sehr bedeutend. Das heisst: diese Säuren sind bei höheren Temperaturen bedeutend stärker als bei niedrigeren. So wächst die Konstante des Amidotetrazols zwischen 0° und 40° auf das dreifache und die des Nitrourethan auf das zweifache ihres Wertes bei 0°, im Gegensatz zu den Karbonsäuren, z. B. der Essigsäure, welche in demselben Intervall ihre Konstante nur um wenige Prozente erhöht.

Wenn nun feststeht, dass die Zunahme der Konstanten von einer anderen, höheren Grössenordnung ist, als bei Sauerstoffsäuren beobachtet wurde, und angenommen werden darf, dass dies Verhalten ein allgemeines ist, so wäre es gegebenen Falles möglich, durch Bestimmung dieser Veränderlichkeit auf die Konstitution einer Säure zu schliessen, nämlich zu entscheiden, ob das Säurewasserstoffatom an ein Stickstoff- oder an ein Sauerstoffatom gebunden ist.

[1]) Die Berechnung der Konstanten in meiner ersten Mitteilung über das Amidotetrazol: Diese Zeitschrift **18**, 183, enthält einen Fehler, da sie unter Annahme eines irrig geschätzten Grenzwertes ausgeführt wurde.

Es wäre dies eine neue Art der Konstitutionsermittelung, indem bis jetzt ein Zusammenhang zwischen den Temperaturkoëffizienten eines Vorganges und der chemischen Natur der Stoffe, an dem sich der fragliche Vorgang abspielt, nirgends nachgewiesen werden konnte. Dies mag unserem Ergebnis einiges Interesse verleihen.

Das erhaltene Zahlenmaterial lässt sich dazu verwenden, um die Dissociationswärme unserer Stoffe zu berechnen. Es stehen uns dazu zwei Verfahren offen. Wir können entweder wie Jahn[1]), Rudolphi und Euler direkt mit den Leitfähigkeiten rechnen, oder wie Arrhenius[2]) mit den Konstanten. Auf den ersten Blick scheint das erstere Verfahren als das unmittelbarere den Vorzug zu verdienen. Allein die nach Jahns Gleichung für dieselbe Temperatur mit verschiedenen λv berechneten Werte von Q gehen so sehr auseinander, dass man die Vorteile dieser Rechnungsart stark in Zweifel ziehen muss. Ich verweise zum Beleg auf Rudolphis[3]) Werte für salpetersaures Silber bei 25° und auf die Jahns[4]) für Essigsäure bei 18°, welche eine starke und unregelmässige Beeinflussung durch die Verdünnung zeigen. Dies mag verständlich sein bei der Essigsäure in denjenigen Konzentrationen, bei denen die Dissociationskonstante noch keine Konstanz zeigt. Sonst aber müssten die Dissociationswärmen von der Verdünnung unabhängig sein, weil die Konstante k es ist und Jahns Gleichung mit der allgemeinen van't Hoffschen, die jenes k enthält, identisch ist. Ausserdem wissen wir, dass die Verdünnungswärme verdünnter Lösungen gleich null ist. Da somit die Divergenz der nach Jahns Formel berechneten Dissociationswärmen nicht aus der Natur der Sache erklärt werden kann, bleibt nur noch die Möglichkeit, dass die Formel für die Rechnung ungünstig ist. Da hat mich nun Herr Dr. V. Rothmund darauf aufmerksam gemacht, wie bedenklich es sein könne, mit aus Interpolationsformeln abgeleiteten Differenzialquotienten zu rechnen. Wenn $\lambda = \alpha + \beta t + \gamma t^2$ ist, so hat man bekanntlich $\frac{d\lambda}{dt} = \beta + 2\gamma t$. Nun überzeugt man sich leicht, dass die Koëffizienten β und γ verschieden ausfallen je nach der Wahl der drei zur Aufstellung der Interpolationsformel dienenden λ, und dass selbst dann, wenn ein λ unserer Interpolationsformel von seinem wahren Wert nur um einen zu vernachlässigenden Betrag abweicht, doch der daraus abgeleitete Wert von

[1]) Abhängigkeit des Dissociationszustandes etc.: Diese Zeitschr. **16**, 90.
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 340.
[3]) Über Lösungs- und Dissociationswärmen: Diese Zeitschr. **17**, 290.
[4]) l. c.

$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\lambda}{dt}$ von seinem wahren Wert ganz beträchtlich verschieden sein kann. Der Fehler wird im allgemeinen um so grösser, je gekrümmter die Kurve ist. Wirklich schwanken auch Rudolphis Werte von Q für $AgNO_3$ in weiteren Grenzen als diejenigen von Jahn und Euler für Säuren, deren Kurven wegen der negativen quadratischen Koëffizienten gestreckter sind.

Daher fand ich es rätlicher, nach der van't Hoffschen Gleichung in ihrer integrierten Form zu rechnen. Man begeht dabei freilich einen anderen Fehler, indem zur Ausführung der Integration Q unabhängig von der Temperatur genommen werden muss, was gerade bei Dissociationswärmen noch weniger als bei anderen Wärmetönungen der Fall ist. Doch liegt der hierdurch enstehende Fehler zwischen bestimmten Grenzen und für alle Werte in derselben Richtung.

Ich rechnete mit der Formel:

$$Q = \frac{4{\cdot}560\,(\log k_2 - \log k_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$ [1]).

Damit erhält man die folgenden Dissociationswärmen, welche also absorbiert werden, wenn eine Grammmolekel der unzersetzten Substanz in ihre beiden Ionen zerfällt.

t	Nitroharnstoff	Nitrourethan	Amidotetrazol
5°	5477	3665	4724
15	3812	3724	5258
25	3640	2943	4593
35	—	2260	3865

Ich führte diese Arbeit unter der liebenswürdigen Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Muthmann aus, dem ich für seine gütige Unterstützung meinen besten Dank sage.

[1]) Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie S. 513.

München, 11. Mai 1897.

Gleichgewichte im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

In zwei vorigen Abhandlungen[1]) habe ich die Gleichgewichte in Systemen von drei Komponenten besprochen, wenn zwei flüssige Phasen auftreten können.

Ich habe mich in meinen theoretischen Ableitungen bis jetzt auf den Fall beschränkt, dass es nur eine einzige feste Phase giebt und diese eine der Komponenten ist. Bevor ich jedoch die theoretischen Ableitungen weiter ausdehne, will ich erst eine experimentelle Arbeit über einen Gleichgewichtsfall mitteilen, wobei unterhalb einer bestimmten Temperatur zwei, oberhalb dieser jedoch nur eine feste Phase auftritt.

Es betrifft das Gleichgewicht im System: Wasser, Natriumchlorür und Bernsteinsäurenitril, welches letztere ich einfachheitshalber im folgenden nur allein „Nitril" nennen werde. Der Grundbau für dieses System wird geliefert durch die beiden Systeme zweier Stoffe; nämlich

H_2O und $NaCl$

und H_2O und Nitril.

Das Gleichgewicht zwischen H_2O und $NaCl$ ist bekannt; da jedoch das Gleichgewicht zwischen H_2O und Nitril noch nicht bekannt war, habe ich dieses zuerst bestimmt.

Die Analyse einer Lösung mit Wasser und Nitril allein geschah durch Trocknen einer abpipettierten Lösung über H_2SO_4, bis das Gewicht annähernd konstant geworden war; ganz konstant kann es nicht erhalten werden, da das Nitril auch bei gewöhnlicher Temperatur einigermassen flüchtig ist.

In den Lösungen, welche auch noch $NaCl$ erhielten, wurde das Nitril durch Kochen mit starker KOH-Lösung verseift und das NH_3 nach dem Abdestillieren mit H_2SO_4 $aq.$ titriert.

[1]) Diese Zeitschr. 22, 93 und 515.

Das $NaCl$ wurde bestimmt durch Titrieren mit Silberlösung. Die Bestimmungen des Nitrils sind wohl nicht immer ganz genau, da Analysen einer und derselben Lösung bisweilen einzelne Prozente Differenz ergaben. Andere Male jedoch stimmten sie vollkommen miteinander überein. Auch ist es schwer, bleibend mit vollständig reinem Nitril zu arbeiten, da eine Lösung nach längerem Gebrauch sich etwas bräunt und der KOH-Gehalt der Glasröhren, worin gearbeitet wurde, auch auf das Nitril eingewirkt hat.

Wenn zwei flüssige Schichten auftreten, lässt sich ein Teil der oberen Schicht für die Analyse ohne Mühe abpipettieren; um einen Teil der unteren Schicht zu erhalten, wurde die Pipette an der unteren dünnen Spitze zugeschmolzen und diese auf dem Boden, also in der unteren Schicht, abgebrochen.

A. Wasser und Bernsteinsäurenitril.

In Fig. 1 sind die erhaltenen Resultate für H_2O und Nitril allein durch die Kurven x oder ae_1, y_1 oder e_1q, y' oder $e'q$ und z oder $e's$ angegeben. Auf der Axe OT ist die Temperatur, auf OC die Zusammensetzung der Lösungen eingetragen; die Zusammensetzung ist angegeben in Molekülen Nitril auf 100 Mol. Nitril und Wasser zusammen. Die Fig. 1 ist nur schematisch; Tab. 1 giebt die verschiedenen Analysen.

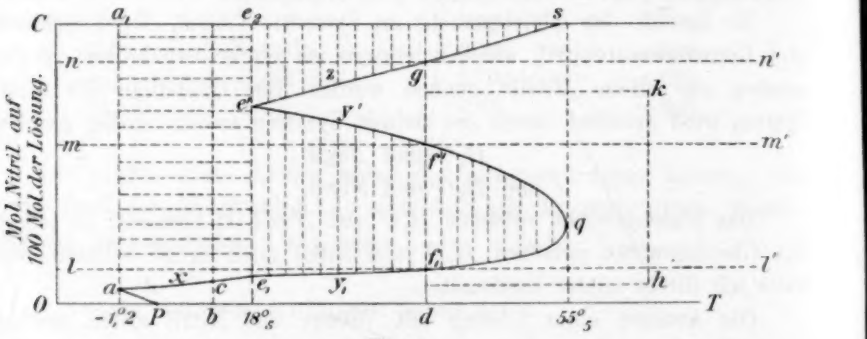


Fig. 1.

Die Kurve x giebt die Zusammensetzungen der Lösungen an für das Gleichgewicht $L + N$, worin L die flüssige Phase und N das feste Nitril angiebt. Wenn wir dieses System abkühlen, erhalten wir eine Temperatur, wobei Eis auskrystallisiert, also die kryohydratische Temperatur (wobei die Phasen $L +$ Eis $+ N$ auftreten). Sie ist auf $+ - 1{\cdot}2^o$ bestimmt. Der Punkt a (Fig. 1) giebt die Zusammensetzung der Lösung in diesem kryohydratischen Punkte an.

Da immer bei konstantem Druck (nämlich eine Atmosphäre) gearbeitet ist, habe ich überall die Dampfphase fortgelassen, so dass, streng genommen, der kryohydratische Punkt kein Quadrupelpunkt ist. Experimentell wird die Zusammensetzung der Lösung und die Temperatur jedoch nur sehr wenig von derjenigen des wahren Quadrupelpunktes verschieden sein. Dieselbe Bemerkung gilt auch für die anderen noch zu besprechenden Quadrupel- und Quintupelpunkte[1]).

Bei Wärmezuführung findet in diesem kryohydratischen Punkte die Reaktion

$$\text{Eis} + N \rightarrow L$$

statt, so dass bei höherer Temperatur die Gleichgewichte

$$N + L \text{ und } \text{Eis} + L$$

auftreten.

Dieses letzte Gleichgewicht, in der Figur durch ap angegeben, muss natürlich bei 0° enden in einem Punkt auf der Axe OT; das erste ist in der Figur durch die Kurve x angegeben.

Verfolgen wir diese letztere in der Richtung nach höheren Temperaturen, so tritt bei $\pm 18{\cdot}5^0$ ein Quadrupelpunkt auf mit den Phasen

$$N + L_1 + L',$$

worin L_1 und L' zwei flüssige Phasen angeben.

Bei Wärmezufuhr ist die Reaktion in diesem Quadrupelpunkte

$$N + L_1 \rightarrow L',$$

wenn wir durch L_1 diejenige flüssige Phase angeben, welche am wenigsten, und durch L' diejenige, welche am meisten Nitril enthält[2]).

Obiger Reaktion zufolge haben wir also bei niedriger Temperatur das Gleichgewicht $N + L_1$, das wir bereits besprochen haben; bei höherer Temperatur erhalten wir die Gleichgewichte

$$N + L' \text{ und } L_1 + L'.$$

Die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten, welche in diesem Quadrupelpunkt auftreten, sind in der Figur durch e_1 und e' angegeben, und zwar giebt e_1 die Zusammensetzung von L_1 und e' diejenige von L' an.

Verfolgen wir das Gleichgewicht $N + L'$, das in der Figur durch die Kurve z angegeben ist; diese Kurve geht von dem Punkte e' aus und endet in s, dem Schmelzpunkt des reinen Nitrils.

Es besteht also von der kryohydratischen Temperatur an bis zu der Schmelztemperatur bei jeder Temperatur eine Lösung, welche mit festem

[1]) Für weitere Bemerkungen siehe: H. W. Bakhuis Roozeboom: Diese Zeitschr. 8, 504.

[2]) Im gewöhnlichen Sprachgebrauch ist L_1 die gesättigte Lösung von Nitril in Wasser; L' die von Wasser in Nitril.

Nitril im Gleichgewicht sein kann. Es bilden jedoch diese Lösungen hier nicht eine kontinuierliche Kurve, sondern zwei ganz voneinander getrennte Kurven x und z, von welchen x nur einen kleinen, z jedoch einen sehr grossen Nitrilgehalt angiebt (s. Tab. 1).

Betrachten wir jetzt das Gleichgewicht $L_1 + L'$. Da dieses aus zwei flüssigen Schichten besteht, wird es durch die zwei Kurven y_1 und y' angegeben. Die erste Kurve, nämlich y_1, geht von e_1 aus; die andere y' von dem Punkte e' und beide nähern einander nach höheren Temperaturen immer mehr und mehr (s. Tab. 1), um endlich in q bei der kritischen Mischungstemperatur $+55{\cdot}5^0$ ineinander überzugehen.

Bei $+42^0$ tritt die Erscheinung auf, dass L_1 und L' das gleiche Volumgewicht erhalten; unterhalb dieser Temperatur ist L' (also die Lösung, welche am meisten Nitril enthält) die schwerste; oberhalb dieser Temperatur ist sie jedoch die leichtere und schwimmt auf L_1.

Bei 42^0 hat man also zwei Lösungen, beide aus denselben Komponenten Wasser und Nitril bestehend und beide von demselben Volumgewicht, welche sich jedoch nicht mischen.

Denselben Fall habe ich auch beobachtet bei den drei Komponenten Wasser, Nitril und *NaCl*, und ebenso im Gleichgewicht Wasser, Äther und Nitril, wobei drei flüssige Schichten auftreten und worüber ich später berichten werde.

Es ist jetzt aus Fig. 1 sehr einfach einzusehen, was geschehen wird, wenn man Wasser und Nitril in bestimmtem Verhältnis zusammenbringt, oder eine Lösung erwärmt oder abkühlt u. s. w. Aus der Fig. sieht man leicht, dass alle Lösungen innerhalb $e_1 q e'$ sich in zwei flüssige Schichten trennen. Lösungen innerhalb $e' s e_2$ zerfallen in festes Nitril und eine Lösung der Kurve z; diejenigen innerhalb $a e_1 e_2 a_1$ ebenfalls in festes Nitril und eine Lösung der Kurve x, während Punkte innerhalb $COpaa_1$ aus Gemischen von festem Nitril und Eis bestehen. Alle anderen Punkte der Figur geben homogene Lösungen an.

Bringen wir jetzt bei einer konstanten Temperatur unterhalb $18{\cdot}5^0$ Nitril in reines Wasser, so wird die Zusammenstellung des Wassers natürlich durch einen Punkt auf OT angegeben; sei b dieser Punkt. Bei Hinzufügung von Nitril wird der Punkt, der die neue Lösung angiebt, auf der Linie bc nach oben steigen; so lange er noch nicht c erreicht hat, ist die Lösung ungesättigt; hat der Punkt jedoch c erreicht, so ist die Lösung gesättigt, und eine weitere Hinzufügung von Nitril ändert die Lösung nicht mehr, sondern das hinzugefügte Nitril bleibt als feste Phase übrig. Ganz anders sind die Erscheinungen ober-

halb 18·5°. Sei das Wasser durch den Punkt d angegeben, so wird bei Hinzufügung von Nitril der Punkt, der die Zusammensetzungen der Lösungen angiebt, auf der Vertikalen $df_1f'g$ nach oben steigen. So lange dieser Punkt sich noch auf df_1 befindet, tritt keine Trennung in zwei flüssigen Schichten auf, was wohl der Fall ist, wenn er sich auf dem Teil f_1f' befindet. Man sieht also durch Hinzufügung von Nitril die anfangs homogene Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennen, deren Zusammensetzung durch f_1 und f' angegeben ist.

Je mehr Nitril hinzugefügt wird, desto mehr wird die Menge der Schicht f' zu-, die Menge von f_1 jedoch abnehmen, bis diese letzte endlich verschwindet und noch allein f' übrig bleibt.

Bei weiterer Hinzufügung von Nitril erhalten wir aufs neue homogene Lösungen, deren Zusammensetzungen durch Punkte des Teils $f'g$ angegeben werden, und endlich, wenn die Lösung die Zusammensetzung g hat, wird das weiter hinzugefügte Nitril sich nicht mehr lösen.

Durch Hinzufügung von Nitril zu Wasser kann man also bei konstanter Temperatur keine gesättigte Lösung erhalten, ohne dass erst eine Trennung in zwei flüssigen Schichten stattgefunden hat. Doch ist es wohl möglich, von d nach g zu kommen, ohne dass Schichtenbildung stattfindet; es muss dann aber die Temperatur geändert werden. Ich habe dies z. B. auf dem folgenden Wege verwirklicht. Man kann erst Nitril hinzufügen, jedoch nicht zu viel, da die Lösung auf dem Teil df_1 bleiben muss; jetzt erhöht man die Temperatur bis oberhalb der kritischen Temperatur q, so dass die Lösung z. B. durch h angegeben wird. Man füge nun bei dieser Temperatur Nitril hinzu, so dass die Lösung von h in k kommt, und kühle weiter bis zu der Anfangstemperatur ab, wodurch man in einen Punkt auf den Teil $f'g$ kommt, aus welchem man durch Hinzufügung von Nitril g erreichen kann. Die Lösung ist also vom Teil df' auf den Teil $f'g$ übergegangen, ohne dass Schichtenbildung stattgefunden hat.

Wenn man einen Komplex aus Wasser und Nitril, dessen Zusammensetzung z. B. durch den Punkt l auf OC angegeben wird, erwärmt, so wird dieser Punkt sich der Linie ll' entlang verschieben. Unterhalb 18·5° wird dieser Komplex also auseinanderfallen in festes Nitril und eine Lösung der Kurve x; oberhalb 18·5° in zwei flüssige Schichten. Die Linie ll' schneidet die Kurve y_1 im Punkte f_1, so dass bei der Temperatur dieses Punktes die Schicht L' verschwindet und nur noch allein die Schicht L_1 übrig bleibt, deren Zusammensetzung durch f_1 angegeben wird. Bei weiterer Erwärmung wird die Lösung homogen bleiben, da sie durch die Punkte der Linie f_1l' angegeben wird.

Übereinstimmende Erscheinungen erhält man beim Erwärmen eines Komplexes, dessen Zusammensetzung durch m angegeben wird, nämlich erst eine Lösung im Gleichgewicht mit festem Nitril, darnach das Auftreten von zwei flüssigen Schichten und endlich wieder ein Homogenwerden. Es ist in diesem Fall jedoch nicht wie im vorigen die Schicht L', welche verschwindet, sondern die Schicht L_1. Ganz anders wieder sind die Erscheinungen beim Erwärmen des Komplexes n, da die Gerade nn' weder die Kurve y_1 noch die Kurve y' schneidet, sondern die Kurve z im Punkte g. Zwischen $-1{\cdot}2^0$ und $18{\cdot}5^0$ erhalten wir festes Nitril im Gleichgewicht mit Lösungen der Kurve x, oberhalb $18{\cdot}5^0$ jedoch im Gleichgewicht mit Lösungen der Kurve z. Wenn der Komplex jedoch den Punkt g erreicht, ist alles Nitril verschwunden und nur noch allein die Lösung g übrig; und bei höheren Temperaturen nur eine ungesättigte Lösung.

Nach dem vorigen ist es leicht einzusehen, welche Erscheinungen bei anderen Komplexen, als die oben behandelten, auftreten müssen.

B. Wasser, Bernsteinsäurenitril und Natriumchlorür.

Betrachten wir jetzt das Gleichgewicht, wenn bei Wasser und Bernsteinsäurenitril noch eine dritte Komponente hinzugefügt wird.

Ich habe dazu $NaCl$ genommen, da dieses bei der Temperatur, wobei die Schichtenbildung auftritt, ein anhydrischer Komponent ist, wie ich in meinen vorigen theoretischen Ableitungen auch vorausgesetzt habe.

Es ist dieses das erste Beispiel eines bei verschiedenen Temperaturen studierten Gleichgewichtes dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Phasen auftreten[1]). Dasselbe giebt uns nicht allein einzelne Beispiele der in den vorigen Abhandlungen betrachteten Isothermen, sondern auch noch von Isothermen, wobei zwei feste Komponenten auftreten.

a. Graphische Darstellung in einer Ebene.

Die erhaltenen Resultate können an der Hand verschiedener Darstellungen besprochen werden.

Man kann nämlich die Zusammensetzung einer die drei Komponenten enthaltenden Lösung auf gewöhnliche Weise angeben durch die

[1]) Es sind wohl einzelne Bestimmungen publiziert in dem System: „Wasser, Alkohol und Ammoniumsulfat" von G. Bodländer, J. Traube und O. Neuberg, welche ich später besprechen werde.

Anzahl Moleküle H_2O, $NaCl$ und N auf 100 Mol. im ganzen, so dass der jener Lösung entsprechende Punkt innerhalb eines gleichseitigen Dreiecks liegt. Da in unserem Fall jedoch die Isothermen und Kurven in dem Dreieck ganz aufeinander gedrängt liegen, würde das Bild der Erscheinungen nicht übersichtlich sein, wenn keine Temperaturaxe dazu genommen würde, wodurch man eine Darstellung im Raume erhält.

Bevor ich jedoch diese Darstellung bespreche, benutze ich erst noch eine andere, welche durch Figuren in einer Ebene angegeben wird.

Der $NaCl$-Gehalt einer Lösung kann z. B. auch angegeben werden durch die Anzahl Moleküle $NaCl$ auf 100 Mol. $(NaCl + H_2O)$, so dass der Nitrilgehalt der Lösung gar nicht betrachtet wird. Der Nitrilgehalt kann ebenso angegeben werden durch die Anzahl Moleküle N auf 100 Mol. $(N + H_2O)$, wobei also der $NaCl$-Gehalt ausser Betrachtung bleibt.

Durch diese beiden Darstellungen zusammen ist die Zusammensetzung einer Lösung jedoch ganz bestimmt.

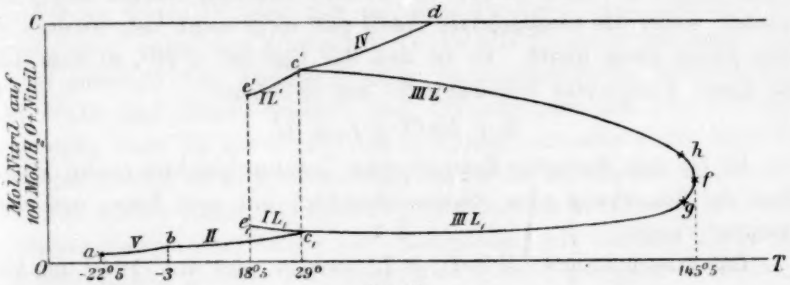


Fig. 2.

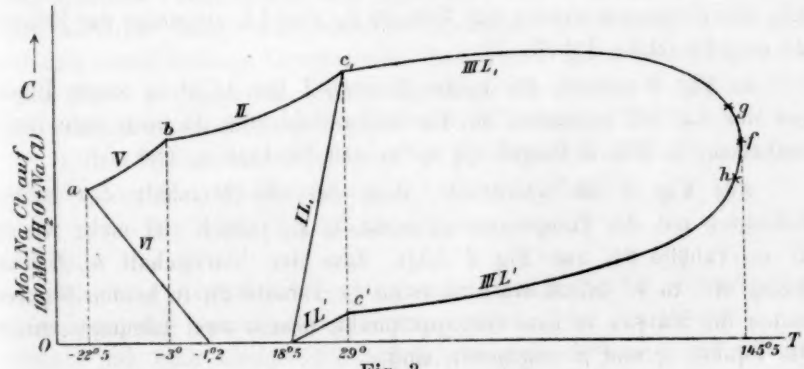


Fig. 3.

In den Fig. 2 und 3 ist OT die Temperaturaxe; in Fig. 2 ist auf OC der Nitrilgehalt, in Fig. 3 der $NaCl$-Gehalt ausgesetzt. Um den

Verlauf der Kurven übersichtlicher zu machen, sind die beiden Figuren nur schematisch angegeben.

Tabelle 2 giebt die Zusammensetzungen der Lösungen an.

In dem System von H_2O und N giebt es, wie wir im vorigen gesehen haben, nur eine einzige Temperatur, nämlich 18·5°, wobei festes N neben zwei flüssigen Phasen auftritt.

Setzt man dieser Lösung ein wenig $NaCl$ hinzu, so werden die drei Phasen: $N + L_1 + L'$ noch bei höherer Temperatur nebeneinander auftreten, wobei jedoch die Zusammensetzungen von L_1 und L' sich ändern.

Das hinzugefügte $NaCl$ verteilt sich zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten, jedoch in ganz verschiedener Weise, da diejenige mit dem grössten Nitrilgehalt nur am wenigsten aufnimmt.

Setzt man allmählich mehr und mehr $NaCl$ hinzu, so wird auch die Temperatur, wobei die beiden Flüssigkeitsschichten neben festem Nitril auftreten, immer höher, und erreicht man zum Schluss eine Temperatur, wobei das hinzugesetzte $NaCl$ sich nicht mehr löst, sondern als feste Phase übrig bleibt. Es ist dies der Fall bei + 29°, so dass man bei dieser Temperatur Gleichgewicht hat zwischen:

$$N + NaCl + L_1 + L'.$$

Es ist dies das erste Beispiel eines Quintupelpunktes (siehe jedoch oben die Bemerkung über Quintupelpunkte) mit zwei festen und zwei flüssigen Phasen.

Das Gleichgewicht: $N + L_1 + L'$ besteht also von 18·5° bis 29° und ist in den Fig. 2 und 3 durch die Kurve I angegeben, von welchen IL_1 die Zusammensetzung der Schicht L_1 und IL' diejenige der Schicht L' angiebt (siehe Tabelle 2).

In Fig. 3 müssen die beiden Kurven I bei 18·5° in einem Punkt auf der Axe OT anfangen, da die beiden Schichten da noch kein $NaCl$ enthalten; in Fig. 2 fangen sie an in den Punkten e_1 und e'.

Aus Fig. 3 ist ersichtlich, dass der $NaCl$-Gehalt der beiden Schichten mit der Temperatur zunimmt, in L_1 jedoch viel mehr wie in L' (s. Tabelle 2); aus Fig. 2 folgt, dass der Nitrilgehalt in L_1 ein wenig ab-, in L' jedoch stark zunimmt (s. Tabelle 2); in beiden Figuren enden die Kurven in dem Quintupelpunkt, dessen zwei Lösungen durch die Punkte c_1 und c' angegeben sind.

In dem Quintupelpunkt ist entsprechend der Beobachtung die Reaktion:

$$N + L_1 \rightleftarrows NaCl + L'.$$

Bei Wärmezufuhr löst sich also Nitril in die Schicht L_1, welche dann unter Absetzung von festem $NaCl$ in die andere Schicht L' übergeht.

Wir erhalten also bei höherer Temperatur die Gleichgewichte:

$$N + NaCl + L' \qquad \text{(IV)}$$

$$\text{und } NaCl + L_1 + L' \qquad \text{(III)}$$

bei niedriger Temperatur die Gleichgewichte:

$$N + NaCl + L_1 \qquad \text{(II)}$$

$$\text{und } N + L_1 + L'. \qquad \text{(I)}$$

Es gehen also von dem Quintupelpunkte aus 4 Kurven, deren zwei, nämlich I und III, das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen und einer festen Phase darstellen, die beiden anderen, nämlich II und IV, das Gleichgewicht zwischen zwei festen und einer flüssigen Phase.

Von diesen beiden letzteren geht IV von dem Quintupelpunkte aus nach höherer, II jedoch nach niedriger Temperatur. Betrachten wir Fig. 2; Kurve IV geht hier von dem Punkte c' nach höherer Temperatur aus, wobei der Nitrilgehalt (s. Tabelle 2) immer zunimmt. Die Kurve endet in dem Punkte d, dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von $NaCl$ und Nitril, welcher dem Schmelzpunkt des reinen Nitrils sehr nahe liegt, da das $NaCl$ sich in diesem nur sehr wenig löst. Da in dieser Lösung kein H_2O anwesend ist, ist der Nitrilgehalt also = 100.

Die andere Kurve, nämlich II, geht von dem Punkt c_1 aus nach niedriger Temperatur, wobei der Nitrilgehalt, wie aus der Fig. 2 ersichtlich, immer abnimmt (s. Tabelle 2). In der Fig. 3 geht die Kurve II auch von dem Punkt c_1 aus, und man sieht, dass auch der $NaCl$-Gehalt nach niedriger Temperatur ebenfalls abnimmt. Bei fortwährender Abkühlung dieses Systems erreicht man einen neuen Quintupelpunkt, in der Figur durch b angegeben. Nach den Angaben Guthries und anderer tritt nämlich unterhalb 0° ein Hydrat von $NaCl$, nämlich $NaCl.2H_2O$, auf.

In dem System von: $NaCl + N + L_1$ wird also auch dieses Hydrat auftreten, so dass ein Quintupelpunkt mit den Phasen

$$NaCl + NaCl.2H_2O + N + L_1$$

auftritt.

Ich habe diese Hydratierung des $NaCl$ nicht weiter erforscht, und ebenso von den verschiedenen Kurven, welche von diesem Punkt ausgehen, nur eine einzige fortgesetzt, nämlich diejenige, worauf das Gleichgewicht:

$$NaCl.2H_2O + N + L_1 \qquad \text{(V)}$$

auftreten muss.

In den beiden Figuren ist diese Kurve durch V angegeben. Die beiden Kurven II und V dürfen in *b* nicht kontinuierlich ineinander übergehen, sondern müssen da einen Knick bilden.

In der Fig. 2 ist der Richtungsunterschied jedoch sehr klein; in der Fig. 3 dagegen sehr gross (s. auch Tabelle 2), und es scheint, dass die beiden Kurven einander bei $\pm -3^0$ schneiden.

Wenn wir jetzt das System:

$$NaCl.2H_2O + N + L_1$$

weiter abkühlen, wird endlich Eis auskrystallisieren, und wir kommen in einen neuen Quintupelpunkt *a* mit den Phasen:

$$NaCl.2H_2O + N + \text{Eis} + L_1,$$

welchen Punkt ich bei $-22{\cdot}5^0$ gefunden habe.

In diesem kryohydratischen Punkte ist die Reaktion:

$$NaCl.2H_2O + N + \text{Eis} \rightleftarrows L_1,$$

so dass von diesem Punkte aus bei höherer Temperatur die Gleichgewichte:

$$NaCl.2H_2O + N + L_1 \quad \text{(V)}$$

$$NaCl.2H_2O + \text{Eis} + L_1 \quad \text{(VII)}$$

und

$$N + \text{Eis} + L_1 \quad \text{(VI)}$$

auftreten.

Gleichgewicht VII habe ich nicht gezeichnet. Da es in dem kryohydratischen Punkt von *NaCl* endet, der nach den Angaben Guthries bei -22^0 und denen Mazzottos bei $-21{\cdot}4^0$ gelegen ist, würde die Kurve also nur eine sehr kleine werden und ist ganz bestimmt, da die Zusammensetzung der Lösung im kryohydratischen Punkte des reinen *NaCl* auch bekannt ist.

Gleichgewicht VI endet natürlich im kryohydratischen Punkt des reinen Nitrils, also bei $-1{\cdot}2^0$.

In Fig. 2 ist diese Kurve nicht angegeben, da sie beinahe mit Kurve V zusammenfällt (s. Tabelle 2); in Fig. 3 ist sie angegeben durch VI; sie geht von *a* aus und muss natürlich in einem Punkt auf der Axe *OT* enden, da der *NaCl*-Gehalt im kryohydratischen Punkt des reinen Nitrils natürlich $=0$ ist.

Wir haben jetzt von den 4 Kurven, welche von dem Quintupelpunkt mit den Phasen:

$$NaCl + N + L_1 + L'$$

ausgehen, die Kurven I, II und IV näher betrachtet und wollen jetzt die Kurve III mit den Phasen

$$NaCl + L_1 + L'$$

nehmen.

Die zwei Lösungen sind in beiden Figuren durch die Kurven IIIL' und IIIL_1 angegeben. L', also diejenige Lösung, welche mehr Nitril enthält als L_1, enthält weniger $NaCl$ als L' (s. Tabelle 2). In Fig. 2 hat L' also eine Lage oberhalb der Kurve L_1; in Fig. 2 ist es jedoch die Kurve L_1, welche oberhalb L' gelegen ist.

Wie aus Tabelle 2 zu sehen, nähern die Kurven IIIL_1 und IIIL' sich immer mehr und mehr; es ist nämlich die Schicht L', welche ihre Zusammensetzung stark ändert; in Fig. 2 sieht man nämlich, dass der Nitrilgehalt schnell ab-, in Fig. 3, dass der $NaCl$-Gehalt schnell zunimmt (s. Tabelle 2).

Die Kurve L_1 läuft in Fig. 2 nur sehr allmählich in die Höhe (s. Tabelle 2); der Nitrilgehalt ändert sich in Vergleich mit dem der Kurve L' nur sehr wenig; ebenso geht in Fig. 3 die Kurve L' anfangs auch noch sehr wenig in die Höhe.

Bei ungefähr 145·5° gehen die beiden Kurven L_1 und L' in dem Punkt f ineinander über. In der Nähe dieser Temperatur sieht man in Fig. 2 die Kurve L_1 schnell steigen, in Fig. 3 dagegen L_1 sich nach unten wenden (s. Tabelle 2).

Der Punkt f stellt eine kritische Phase dar; es werden hier die zwei flüssigen Phasen identisch neben festem $NaCl$. Da die kritische Mischungstemperatur über die Siedetemperatur der Lösungen gelegen war, konnte nicht mehr in offenen Röhren gearbeitet werden, und ich habe die Bestimmungen auf folgende Weise ausgeführt.

Es wurde in einem Rohr eine bestimmte Menge Nitril, $NaCl$ und H_2O abgewogen, nachher das Rohr zugeschmolzen und die Temperatur bestimmt, wobei die zwei flüssigen Schichten sich mischen.

Bei dieser Temperatur war also der Nitrilgehalt der Lösung bekannt, der $NaCl$-Gehalt jedoch nicht, falls davon noch als feste Phase übrig war. War das $NaCl$ jedoch auch schon verschwunden, so war wohl auch der $NaCl$-Gehalt der Lösung bekannt, jedoch war damit kein Punkt des Gleichgewichts III bestimmt, da dieses festes $NaCl$ fordert.

Man sieht also, dass für die Temperatur oberhalb des Siedepunktes die Kurven III für Fig. 2 leicht, für Fig. 3 jedoch sehr schwierig zu bestimmen sind.

Es wurde dann auch erst die Kurve III für Fig. 2 bestimmt, wodurch also die kritische Mischungstemperatur bekannt wurde; nachher wurde dieses benutzt, um die Kurve für Fig. 3 annähernd zu bestimmen.

Die Bestimmung der Kurve III für Fig. 3 war von grosser Wich-

tigkeit, um experimentell zu zeigen, dass auch in dieser Figur die beiden Kurven IIIL_1 und IIIL' ineinander übergehen, da aus den Bestimmungen unterhalb der Siedetemperatur erfolgte (s. Tabelle 2), dass nicht allein die Kurve IIIL' in die Höhe geht, sondern auch noch, jedoch nur sehr allmählich, die Kurve L_1. Ich bestimmte darum die beiden Punkte g und h in der unmittelbaren Nähe der kritischen Mischungstemperatur.

Es wurde erst, wie zuvor gesagt, die Kurve III für Fig. 2 bestimmt, nämlich oberhalb 106° noch Punkte bei 124°, 129° und 144·5°. In Fig. 2 sind die bei 144·5° erhaltenen Punkte g und h angegeben; für g fand ich einen Nitrilgehalt von 15·04–14·73, für h von 23·01–23·29, so dass beide Punkte in der Nähe der kritischen Mischungstemperatur des Punktes f liegen, welche man auf $\pm$ 145·5° stellen darf.

Um die Punkte g und h für Fig. 3 zu bestimmen, wurde mit Lösungen desselben Nitrilgehalts, jedoch verschiedenen $NaCl$-Gehalts gearbeitet, und ich fand für h einen $NaCl$-Gehalt zwischen 6·5 und 8·2 und für g zwischen 8·75 und 9·29.

Aus diesen Bestimmungen der Punkte g und h auf den Kurven IIIL_1 und IIIL' der Fig. 3 folgt also, dass auch in dieser Figur die beiden Kurven ineinander übergehen.

Aus den beiden Kurven IIIL' und IIIL_1 der Fig. 2 und 3 folgt also, dass nach höheren Temperaturen die beiden flüssigen Schichten sich mehr und mehr derselben Zusammensetzung nähern und bei $\pm$ 145.5° identisch werden.

b. Graphische Darstellung in einem Prisma.

Ich gehe jetzt zu einer anderen Darstellung über, wobei auch die erhaltenen Isothermen angegeben werden.

Geben wir die Zusammensetzung einer Lösung an durch die Anzahl Moleküle H_2O, $NaCl$ und Nitril auf 100 Mol. im ganzen, und geben wir diese Werte auf die gewöhnliche Weise an durch einen Punkt innerhalb eines gleichseitigen Dreiecks. Senkrecht auf der Ebene dieses Dreiecks denken wir uns die Temperatur-Axe, so dass wir eine Darstellung in Raum erhalten wie in Fig. 4, welche Figur die mit Hilfe der Tabellen 3 und 4 dargestellte Abbildung eines Körpers ist. Tab. 3 ist aus Tab. 2 berechnet worden; da jedoch (siehe Tab. 2) oberhalb 106° der $NaCl$-Gehalt nur annähernd bekannt ist, habe ich Tab. 3 nicht weiter fortgesetzt.

Auf der Fläche H_2O—Nitril—T befinden sich die Gleichgewichte zwischen H_2O und Nitril allein, also die Fig. 1; auf der Fläche H_2O—

NaCl—T das Gleichgewicht zwischen H_2O und *NaCl*, welches durch die Kurve *ll'* angegeben wird. Auf der Fläche *NaCl*—Nitril—*T* muss sich also das Gleichgewicht zwischen *NaCl* und Nitril befinden. Es wird angegeben durch die Kurve *dd'*, welche im Punkte *d*, dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von *NaCl* und Nitril, anfangen muss, jedoch nicht bestimmt ist, da das *NaCl* sich im geschmolzenen Nitril nur sehr wenig löst.

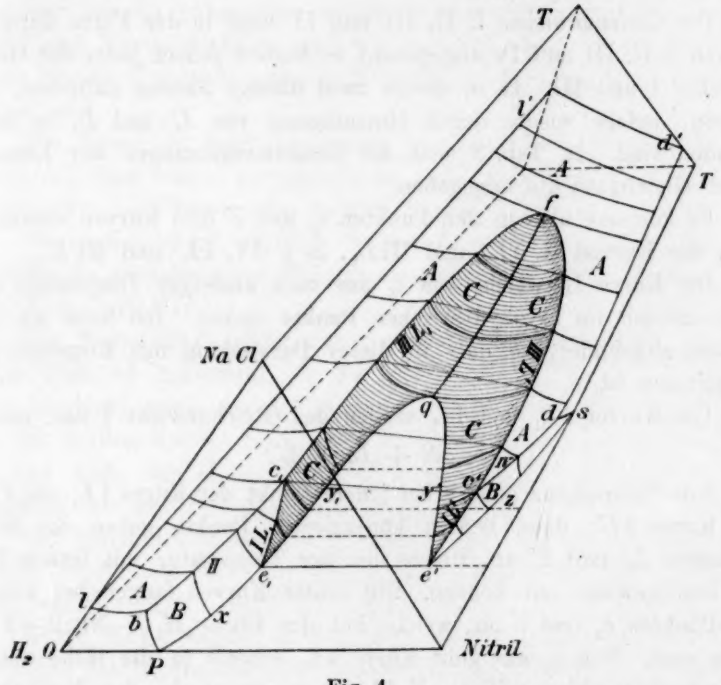


Fig. 4.

Alle Lösungen, welche nur zwei Komponenten enthalten, liegen also auf einer der drei Grenzebenen; die Lösungen, welche jedoch drei Komponenten enthalten, werden durch Punkte innerhalb des gleichseitigen Prismas angegeben, wodurch ein Körper entsteht, wie in der Figur angegeben ist.

Gehen wir wiederum aus von dem Quintupelpunkt mit den Phasen:

$$NaCl + \text{Nitril} + L_1 + L'.$$

Die beiden Lösungen L_1 und L' sind in der Figur durch die Punkte e_1 und c' angegeben. Da L' viel mehr Nitril enthält als L_1, liegt c' der Fläche H_2O—*NaCl*—*T* mehr entfernt als e_1. Da L' jedoch weniger *NaCl* enthält als L_1, liegt c' der Fläche H_2O—Nitril—*T* am nächsten.

Von diesem Quintupelpunkt aus gehen vier Gleichgewichte, nämlich

$$N + L_1 + L' \quad \text{(I)}$$

und

$$N + NaCl + L_1 \quad \text{(II)}$$

nach niedriger, und

$$NaCl + L_1 + L' \quad \text{(III)}$$

und

$$N + NaCl + L' \quad \text{(IV)}$$

nach höherer Temperatur.

Die Gleichgewichte I, II, III und IV sind in der Figur durch die Kurven I, II, III und IV angegeben; es fordert jedoch jedes der Gleichgewichte I und III, da in diesen zwei flüssige Phasen auftreten, zwei Kurven, welche wieder durch Hinzufügung von L' und L_1 zu unterscheiden sind. In Tab. 3 sind die Zusammensetzungen der Lösungen dieser Gleichgewichte angegeben.

Es kommen also in den Punkten c_1 und c' drei Kurven zusammen; in c_1 die Kurven II, IL_1 und IIIL_1, in c' IV, IL' und IIIL'.

Die Kurve II, welche von c_1 aus nach niedriger Temperatur geht, muss endlich im kryohydratischen Punkte enden. Ich habe sie nicht so weit abgebildet, so dass in dieser Darstellung das Eisgebiet ganz fortgelassen ist[1]).

Die Kurven IL_1 und IL' stellen das Gleichgewicht I dar, nämlich

$$N + L_1 + L'.$$

Für jede Temperatur gehört bei jedem Punkt der Kurve IL_1 ein Punkt der Kurve IL'; diese beiden konjugierten Punkte geben die beiden Lösungen L_1 und L' an, welche bei der Temperatur mit festem Nitril im Gleichgewicht sein können. Die beiden Kurven fangen bei 18·5° in den Punkten e_1 und e' an, welche auf der Ebene H_2O—Nitril—T gelegen sind. Von e_1 aus geht Kurve IL_1 schnell in die Höhe und ein wenig nach der Ebene H_2O—$NaCl$—T; es nimmt also der $NaCl$-Gehalt schnell zu, der Nitril-Gehalt jedoch ein wenig ab (siehe Tab. 3). Kurve IL' geht von e' aus nur sehr wenig in die Höhe — es wird also nur wenig $NaCl$ gelöst; sie nähert sich jedoch schneller der Ebene $NaCl$—Nitril—T, da der Nitril-Gehalt schneller zunimmt (siehe Tab. 3). In dem Gleichgewicht $N + L_1 + L'$ nimmt bei Temperaturerhöhung in der Schicht L' sowohl der $NaCl$- wie der Nitril-Gehalt zu; in der Schicht L_1 nimmt der $NaCl$-Gehalt ebenfalls zu, der Nitril-Gehalt jedoch ab (siehe Tab. 3).

---

[1]) Es tritt nämlich dabei nichts neues auf, und in einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. **12**, 73. 1893) habe ich die Erscheinungen, welche dabei auftreten und zu erwarten sind, ausführlich besprochen.

Gleichgewicht IV, nämlich $NaCl + N + L'$, wird nur durch eine Kurve angegeben, da es dabei nur eine Flüssigkeitsschicht giebt. Die Kurve IV geht von c' aus nach höherer Temperatur und endet im Punkte d, dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von Nitril und $NaCl$, welcher bei etwas niedrigerer Temperatur gelegen ist als s, der Schmelzpunkt des reinen Nitrils.

Der Punkt d muss auf der Ebene $NaCl$—Nitril—T gelegen sein, da er einer Lösung entspricht, welche nur zwei Komponenten, nämlich $NaCl$ und Nitril, enthält; auch wird er wohl ganz in der Nähe der Linie Nitril—T gelegen sein, da $NaCl$ nur ganz wenig durch das Nitril gelöst wird.

Die Kurve $c'd$ läuft also ganz in der Nähe der Ebene H_2O—Nitril—T, und von c' aus nähert sie sich immer mehr und mehr der $NaCl$—Nitril—T-Ebene, um in dem Punkte d dieser Ebene zu enden.

Gleichgewicht III, nämlich $NaCl + L_1 + L'$, erfordert wieder zwei Kurven, da es dabei zwei Flüssigkeitsschichten giebt; es sind die Kurven IIIL_1 und IIIL'.

Die Kurve IIIL_1 geht von c_1 aus nach höherer Temperatur; anfangs läuft sie horizontal, da der $NaCl$-Gehalt sich bis 106° nicht oder nur sehr wenig ändert (siehe Tab. 3); in der Nähe des Punktes f, wo die beiden Kurven IIIL_1 und IIIL' ineinander übergehen, nähert sie sich mehr der H_2O—Nitril—T-Ebene, da der $NaCl$-Gehalt hier abnimmt, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Der Nitril-Gehalt der Lösung nimmt im Anfang nur wenig, später jedoch immer schneller zu, so dass die Kurve sich immer mehr und mehr von der H_2O—$NaCl$—T-Ebene entfernt.

Kurve IIIL', welche in c' anfängt, also in einem Punkte ganz in der Nähe der Horizontalebene, entfernt sich immer mehr und mehr von dieser, da der $NaCl$-Gehalt schnell zunimmt (siehe Tab. 3); da der Nitril-Gehalt fortwährend abnimmt, nähert sie sich der H_2O—$NaCl$—T-Ebene, und geht endlich in f in die Kurve IIIL_1 über.

Kurve IIIL_1 wendet sich also von c_1 aus allmählich nach der rechten, Kurve IIIL' jedoch von c' aus ziemlich schnell nach der linken Seite; IIIL_1 läuft anfangs horizontal, um später zu sinken, IIIL' steigt von c' aus bis in f.

Es gehört auch jetzt wieder für jede Temperatur bei jedem Punkt der Kurve IIIL_1 ein Punkt der Kurve IIIL'; beide Punkte geben dann die beiden Lösungen L_1 und L' an, welche mit festem $NaCl$ im Gleichgewicht sein können.

Wir haben im vorigen die verschiedenen vollständigen Gleichgewichte betrachtet; es bleibt uns jetzt noch die unvollständigen zu betrachten übrig, nämlich diejenigen, worin nur drei Phasen auftreten.

Es sind also die Gleichgewichte (die Dampfphase ist wieder fortgelassen):

$$L + NaCl \quad (A)$$
$$L + N \quad (B)$$
$$L_1 + L' \quad (C).$$

Gleichgewichte wie A und B, wo nur eine flüssige Phase auftritt, sind schon öfters behandelt worden[1]), es ist also bekannt, dass diese durch Flächen dargestellt werden; es ist auch leicht einzusehen, dass die Lösungen des Gleichgewichtes C ebenfalls durch eine Fläche angegeben werden.

In der Fig. 4 sind diese Flächen durch dieselben Buchstaben wie die Gleichgewichte angegeben, und bemerke ich nur, dass B aus zwei voneinander getrennten Teilen besteht.

Die Fläche C ist jedoch nicht ganz mit den Flächen A und B zu vergleichen. Die Fläche C giebt nämlich das Gleichgewicht $L_1 + L'$ an, also die Zusammensetzungen zweier zu einander gehörenden flüssigen Schichten; bei jedem willkürlichen Punkte der Fläche C gehört also ein anderer bestimmter Punkt derselben Fläche, welche zusammen die beiden zu einander gehörenden Lösungen angeben.

Die Kurve qf, welche die Fläche C in zwei Teile teilt, fängt an im Punkte q, dem kritischen Mischungspunkt von Wasser und Nitril allein, und endet in dem Punkte f, dem kritischen Mischungspunkt der zwei Lösungen neben festem $NaCl$.

Die Punkte des einen Teils $e_1 c_1 f q$, worin die Kurve qf die Fläche C teilt, geben die Lösungen L_1 an, die Punkte des Teils $e' c' f q$ die Lösungen L', so dass zu jeder Lösung des Teils $e_1 c_1 f q$ eine bestimmte Lösung des Teils $e' c' f p$ gehört, welche zusammen in Gleichgewicht sein können.

Die Punkte der Linie qf stellen kritische Lösungen dar; es werden nämlich auf dieser Kurve die Lösungen der beiden Teile der Fläche C aneinander gleich.

Die Flächen A und B schneiden einander nach den zwei Kurven II und IV, A und C nach den Kurven III L_1 und III L', B und C nach den Kurven I L_1 und I L'. A schneidet die beiden Ebenen H_2O—$NaCl$—T und Nitril—$NaCl$—T; die erste nach der Kurve ll', die zweite

[1]) Siehe z. B. das Gleichgewicht im System: Wasser, Chlorwasserstoff und Eisenchlorid: Diese Zeitschr. 15, 588.

nach dd'. Die dritte Ebene, nämlich H_2O—Nitril—T, wird durch A nicht, wohl aber durch B und C geschnitten.

Wenn wir jetzt die Fig. 4 schneiden durch Ebenen, welche der Fläche H_2O — $NaCl$ — Nitril parallel sind, also senkrecht auf der T-Axe, so erhalten wir die Isothermen. Bringen wir erstens eine solche Schnittebene für eine Temperatur unterhalb 18·5° an, so erhalten wir eine Isotherme, wie in Fig. 5 angegeben ist. (Der Einfachheit halber sind bei den Eckpunkten des Dreiecks statt H_2O, $NaCl$ und Nitril die Buchstaben W, S und N gesetzt.) Kurve lb giebt die Lösungen an, welche mit festem $NaCl$ im Gleichgewicht sein können, bp diejenigen, welche mit festem Nitril im Gleichgewicht sind, b ist die Lösung, welche mit festem $NaCl$ und Nitril im Gleichgewicht ist.

Lösungen innerhalb $Wlbp$ sind ungesättigt; Lösungen innerhalb $SlbpN$ sind übersättigt; diejenigen innerhalb Slb fallen auseinander in festen $NaCl$ und Lösungen der Kurve lb; Lösungen innerhalb Nbp gehen unter Absetzung von festem Nitril in Lösungen der Kurve bp über, während solche innerhalb des Dreiecks SNb unter Ausscheidung von festem $NaCl$ und Nitril in die Lösung b übergehen.

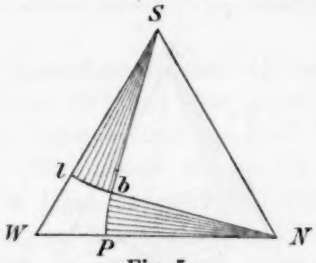


Fig. 5.

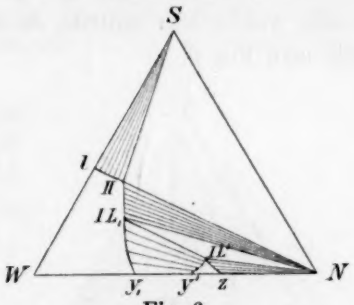


Fig. 6.

Nehmen wir jetzt eine der Isothermen zwischen 18·5° und 29°. Wie aus Fig. 4 leicht einzusehen, erhalten wir dann Fig. 6. Die Buchstaben l, II, IL_1, y_1, y', IL' und z geben die Schnittpunkte an mit den übereinstimmenden Kurven aus Fig. 4.

Diese Isotherme giebt uns die folgenden Gleichgewichte:

1. Lösung II neben festem $NaCl$ und Nitril.
2. Festes Nitril mit den beiden Lösungen IL_1 und IL'.
3. Festes $NaCl$ mit Lösungen der Kurve l II.
4. Festes Nitril mit Lösungen der Kurve II IL_1 und $IL'z$.
5. Zwei Flüssigkeitsschichten, nämlich eine Lösung der Kurve IL_1y_1 mit einer Lösung der Kurve $IL'y'$.

Lösungen innerhalb Sl II gehen unter Absetzung von festem $NaCl$ in eine der Kurven l II über; Lösungen innerhalb NII IL_1 oder NI$L'z$ geben unter Absetzung von festem Nitril eine Lösung der Kurve II·IL_1 oder IL'·z; Lösungen innerhalb SIIN fallen auseinander in Lösung II und festes $NaCl$ und Nitril, während diejenigen innerhalb des Dreiecks N·IL_1·IL' sich in festes Nitril und zwei flüssige Schichten trennen. Lösungen innerhalb IL_1·y_1y'IL' trennen sich in zwei Schichten, während diejenige innerhalb WlII·IL_1y_1 und y'·L'·z homogen bleiben.

Ich habe für 23—24° eine solche Isotherme experimentell bestimmt. Der Punkt l (nämlich die Löslichkeit von $NaCl$ in Wasser) ist bekannt; die Punkte II, IL_1, IL', y_1, y' und z sind den Tabellen 1 und 3 zu entnehmen; Tabelle 4 giebt einige Punkte für die Binodalkurve.

Da bei der Temperatur dieser Isotherme zwei feste Phasen auftreten, ist sie etwas verwickelter, als diejenige, welche ich in meinen vorigen Abhandlungen aus theoretischen Gründen abgeleitet habe. Doch ist sie zu vergleichen mit derjenigen der Fig. 20 (diese Zeitschrift **22**, 534), welche ich hier in Fig. 7, jedoch in einer anderen Lage, wiederholt habe[1]). Denkt man sich jetzt noch in Fig. 7 die Kurve l II gezeichnet, welche hier auftritt, da auch C eine feste Komponente ist, so erhält man Fig. 6.

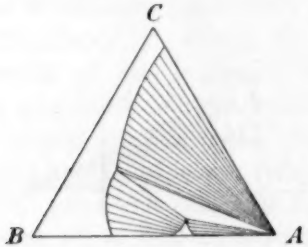


Fig. 7.

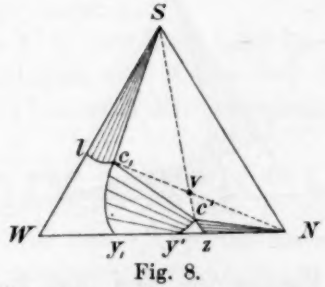


Fig. 8.

Fig. 6 giebt die allgemeine Gestalt der Isothermen an zwischen 18·5° und 29°. Je mehr die Isotherme sich 18·5° nähert, um so mehr rücken die beiden Punkte y_1 und y' auseinander, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, während y' und z einander näher kommen und IL_1 und IL' sich der Linie WN nähern.

Bei 18·5° fallen IL_1 und y_1 zusammen und bekommt lII·IL_1·y_1 die Form lbp der Fig. 5, während die drei Punkte y', IL' und z in einen Punkt zusammenfallen.

[1]) In einer folgenden Abhandlung werde ich auch die Isothermen, wobei zwei feste Phasen auftreten, genauer betrachten und ihren Verlauf aus thermodynamischen Betrachtungen ableiten.

Bei 29° fallen die Punkte II und IL_1 zusammen in Punkt c_1 der Fig. 8, worin auch IL' der Fig. 6 durch c' ersetzt ist.

Diese Isotherme giebt uns die Gleichgewichte:

1. festes *NaCl* mit Lösungen der Kurve lc_1;
2. „ Nitril „ „ „ „ $c'z$;
3. zwei Lösungen der Binodalkurve c_1y_1 und $y'c'$;
4. festes *NaCl* und Nitril mit den zwei Lösungen c_1 und c_1.

Lösungen innerhalb Slc_1 trennen sich in festes *NaCl* und eine Lösung der Kurve lc_1; diejenige innerhalb $Nc'z$ trennen sich in festes Nitril und eine Lösung der Kurve $c'z$; Lösungen innerhalb $c'y'y_1c_1$ fallen auseinander in zwei flüssigen Schichten der Binodalkurve, während diejenige innerhalb $SNc'c_1$ auseinanderfallen in zwei Lösungen, nämlich c_1 und c' neben festem *NaCl* und Nitril.

Aus der Lage der Punkte S_1N, c' und c_1 in Hinsicht aufeinander folgt auch, dass die Reaktion im Quintupelpunkte ist:

$$N + L_1 \rightleftarrows S + L'$$

Die Linien Sc' und Nc_1 schneiden einander nämlich in einem Punkte v innerhalb des Vierecks $SNc'c_1$. Es kann also der Komplex V nicht allein aus $N + L_1$, sondern auch aus $NaCl + L'$ erhalten werden.

Betrachten wir jetzt eine Isotherme zwischen 29° und dem gemeinschaftlichen Schmelzpunkt von *NaCl* und Nitril. Wir müssen also in Fig. 4 eine Ebene legen zwischen den Punkten c' und d, so dass wir eine Isotherme erhalten, wie in Figur 9 abgebildet ist und für welche bei 40—41° einige Punkte der Binodalkurve bestimmt sind, wie in Tabelle 4 angegeben. Diese Isotherme giebt uns die folgenden Gleichgewichte:

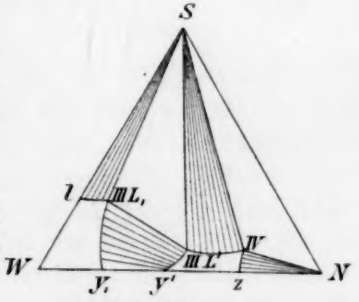


Fig. 9.

1. Lösung IV mit festem *NaCl* und Nitril;
2. festes *NaCl* mit den beiden Lösungen IIIL_1 und IIIL';
3. festes *NaCl* mit Lösungen der Kurven lIIIL_1 und IIIL'IV;
4. festes Nitril mit Lösungen der Kurve IVz;
5. zwei Lösungen der Binodalkurve IIIL_1y_1 und III$L'y'$.

Vergleichen wir jetzt die Isothermen der Fig. 6 und 9 und ihre Gleichgewichte miteinander.

In Fig. 6 hat man ein Dreieck SNII, das mit SNIV der Fig. 9 übereinstimmt; in Fig. 6 ist es also die Lösung II, welche mit festem *NaCl* und Nitril im Gleichgswicht ist, in Fig. 9 die Lösung IV. Zwischen diesen beiden Lösungen besteht der grosse Unterschied, dass Lösung II nur wenig Nitril und viel *NaCl* enthält, Lösung IV jedoch viel Nitril und wenig *NaCl*.

Es giebt jetzt in jeder Figur noch ein Dreieck, dessen Eckpunkte die zwei flüssigen und die eine feste Phase angeben, welche miteinander im Gleichgewicht sein können. In Fig. 6 hat dieses Dreieck einen seiner Endpunkte in *N*, in Fig. 9 jedoch in *S*, so dass bei der Temperatur der Fig. 6 nur allein festes Nitril, bei der Temperatur der Fig. 9 jedoch allein festes *NaCl* mit zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht sein kann.

In den beiden Figuren giebt es drei Kurven, deren Lösungen mit einer der festen Komponenten im Gleichgewicht sein können; in Fig. 6 sind es zwei Kurven für Nitril und eine für *NaCl*; in Fig. 9 jedoch eine für Nitril und zwei für *NaCl*.

Man sieht also, dass ein grosser Unterschied besteht für Isothermen unterhalb und oberhalb der Temperatur, bei welcher der Quintupelpunkt mit den zwei flüssigen Phasen auftritt. Die Umwandlung von Fig. 6 in Fig. 9 muss also stattfinden bei der Temperatur des Quintupelpunktes, wobei die Isotherme die Form der Fig. 8 erhält. Ich werde die Erscheinungen jetzt nicht weiter besprechen und komme hierauf in einer folgenden theoretischen Abhandlung zurück.

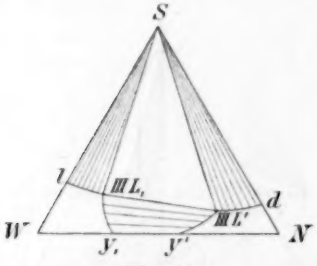


Fig. 10.

Betrachten wir jetzt eine Isotherme zwischen der Schmelztemperatur des festen Nitrils und 55·5°[1]). Wie aus der Fig. 4 ersichtlich, werden diese eine Form haben, wie in Figur 10 abgebildet ist, und wir haben die Gleichgewichte:

1. festes *NaCl* mit Lösungen der Kurven l III L_1 und III $L'd$,
2. „ „ „ den zwei Lösungen III L_1 und III L',
3. zwei Lösungen der Binodalkurve III $L_1 y_1$ und III $L' y'$,

so dass es keine Lösungen mehr giebt, welche mit festem Nitril im Gleichgewicht sein können. Die Isotherme der Fig. 10 ist ein beson-

[1]) Isothermen zwischen d und s bespreche ich hier nicht und komme später darauf zurück.

derer Fall einer der früher abgehandelten Isothermen, z. B. der Fig. 14 oder 16 (diese Zeitschr. **22**, 106 u. 107), wobei jedoch die Binodalkurve die Seite *BC* des Dreiecks in zwei Punkten schneidet.

Je mehr die Temperatur sich 55·5° nähert, um so mehr rücken die beiden Punkte y_1 und y' einander zu, um bei der kritischen Temperatur von Nitril und Wasser in einem Punkt q (Fig. 4) zusammenzufallen. Es ist bei dieser Temperatur die Binodalkurve bestimmt worden (s. Tab. 4). Bei noch höheren Temperaturen erhält die Isotherme eine Form, wie in Fig. 11 angegeben; die Binodalkurve schneidet die Seite *WN* des Dreiecks nicht mehr, und es tritt jetzt der Faltenpunkt *a* auf, der Durchschnitt der isothermischen Ebene mit der Kurve *qf* der Fig. 4. Der Punkt *d* muss in dieser Figur, sowie auch in Fig. 10, ganz in der Nähe des Punktes *N* liegen, da das *NaCl* sich im geschmolzenen, reinen Nitril nur sehr wenig löst.

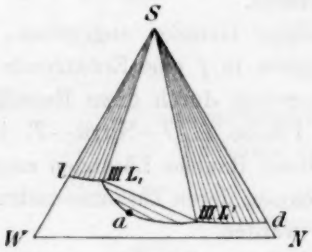


Fig. 11.

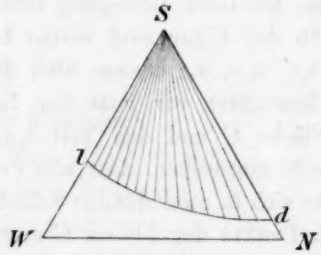


Fig. 12.

Wie in Tab. 4 angegeben, ist bei 72—73° die Binodalkurve bestimmt worden, während auch noch bei 129 und 141° (s. Tab. 4) ein Punkt dieser Kurve bestimmt ist. Bei noch höheren Temperaturen bleiben den Isothermen die Form der Fig. 11 erhalten; allein die Punkte III L_1 und III L' rücken einander fortwährend näher, um bei 145·5° zusammenzufallen, wobei der stabile Teil der Binodalkurve auch verschwindet, so dass die Isothermen oberhalb dieser Temperatur die Form der Fig. 12 haben, wobei also nur noch allein Gleichgewichte zwischen festem *NaCl* und einer der Lösungen der Kurve *ld* auftreten können. Die Binodalkurve liegt innerhalb des Teils *Sld* und stellt also nur labile Lösungen dar, so dass zwei flüssige Schichten nur noch allein im labilen Zustande auftreten können. Wenn dieses labile Gleichgewicht in ein stabiles übergeht, verschwinden beide Schichten und tritt unter Absetzung von festem *NaCl* eine Lösung der Kurve *ld* auf.

Nach dieser kurzen Betrachtung der Isothermen ist es leicht einzusehen, welche Gleichgewichte durch die verschiedenen Punkte innerhalb des gleichseitigen Prismas (Fig. 4) angegeben werden.

Die Flächen A, B und C teilen den Raum in zwei Teile; der eine ist unterhalb, der andere oberhalb dieser Flächen gelegen.

Betrachten wir erst den Raum unterhalb dieser Flächen. Jeder Punkt dieses Raumes stellt eine ungesättigte Lösung dar, welche durch Hinzufügung einer genügenden Menge festen $NaCl$ oder Nitril umgewandelt wird in eine Lösung im Gleichgewicht mit $NaCl$ oder Nitril oder in zwei flüssige Phasen.

Den Raum oberhalb der Fläche A, B und C können wir noch in verschiedene Teile trennen.

Lassen wir eine Gerade sich derart bewegen, dass sie der Fläche H_2O—Nitril—$NaCl$ parallel bleibt und die Kurve $\mathrm{I}\,L_1$ oder $\mathrm{III}\,L_1$ einerseits und $\mathrm{I}\,L'$ oder $\mathrm{III}\,L'$ andererseits schneidet, so erzeugt diese Gerade bei ihrer Bewegung eine Regelfläche.

In der Figur sind einige Lagen dieser Geraden angegeben, z. B. e_1e', c_1c' u. s. w.; ebenso wird die Tangente in f eine Erzeugende sein.

Betrachten wir jetzt den Raum begrenzt durch diese Regelfläche, die Fläche C und den Teil e_1qe' der Fläche H_2O—Nitril—T, so ist es leicht einzusehen, dass alle Punkte dieses Raumes Lösungen angeben, welche sich in zwei flüssige Schichten trennen, deren Zusammensetzungen durch Punkte der Fläche C angegeben werden.

Der übrige Teil des Raumes innerhalb des Prismas — also oberhalb der Regelfläche und der Flächen A und B — stellt übersättigte Lösungen dar, welche sich unter Absetzung von festem $NaCl$ oder Nitril in eine oder zwei Lösungen umwandeln.

Eine nähere Besprechung der Erscheinungen, welche auftreten bei Erwärmung oder Abkühlung einer Lösung oder bei Hinzufügung einer oder mehrerer Komponenten u. s. w., behalte ich einer folgenden Abhandlung vor. Es kann dies geschehen mittels der Methode der graphischen Ableitungen, welche ich schon früher (diese Zeitschr **11**, 75) besprochen habe.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Lösungen von Nitril und Wasser allein: Nitril in Molekülen auf 100 Mol. zusammen:

Feste Phase: Nitril.

Punkt a	— 1·2°	1·29	Punkt e'		± 72
	0 °	1·36		24°	76·6
	17 °	2·3		29—30°	81·2
„ e_1	18·5°	± 2·5	„ s	± 54·5°	100

Flüssige Phasen: $L_1 + L'$.

		L_1			L'
Punkt e_1	18·5°	± 2·5	Punkt e'	18·5°	± 72
	20°	2·7		20 °	70·7
	39°	—		39 °	56·4
	45°	5·97		45 °	—
	53·5°	10·04		53·5°	30·7
	55°	13·2		55 °	27·6

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Lösungen:
$NaCl$ in Molekülen auf 100 Mol. $(NaCl + H_2O)$.
Nitril „ „ „ „ „ (Nitril + H_2O).

Feste Phasen: $NaCl$ + Nitril.

	T	$NaCl$	Nitril	
Punkt a	— 22·5°	8·51	1·08	Gleichgewicht V
	— 11·5°	9·15	1·15	
	0 °	9·82	1·32	Gleichgewicht II
	13 °	9·84	1·68	
„ c_1	29 °	9·95	2·21	
„ c'	29 °	1·45	82·99	Gleichgewicht IV
	43 °	1·42	92·33	

Feste Phasen: Eis + Nitril.

Punkt a	— 22·5°	8·51	1·08	Gleichgewicht VI.
	— 10·5°	4·45	1·07	
	— 1·2°	0	1·29	

Phasen: Festes Nitril + L_1 + L'.

	Gleichgewicht I L_1.				Gleichgewicht I L'.			
	T	$NaCl$	Nitril		T	$NaCl$	Nitril
Punkt e_1	18·5°	0	± 2·5	Punkt e'	18·5°	0	± 72
	23 °	5·29	2·37		23 °	0·55	76·79
„ c_1	29 °	9·95	2·21	„ c'	29 °	1·45	82·99

Phasen: Festes $NaCl + L_1 + L'$.

	Gleichgewicht III L_1				Gleichgewicht III L'		
	T	$NaCl$	Nitril		T	$NaCl$	Nitril
Punkt c_1	29 °	9·95	2·21	Punkt c'	29 °	1·45	82·99
	40 °	9·91	2·48		40 °	1·45	80·51
	72 °	10·04	3·37		72 °	1·91	69·1
	89 °	10·12	4·16		89 °	2·45	62·7
					102 °	2·67	55·5
	106 °	10·19	5·19		106 °	2·77	54·16
	124 °	—	7·23				
					129 °	—	39·59
Punkt g	144·5°	—	15·04	Punkt h	144·5°	—	23·01
	144·5°	8·75—9·29	14·73		144·5°	6·5—8·2	23·29

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Lösungen: $NaCl$ und Nitril in Molekülen auf 100 Moleküle im ga zen.

Feste Phasen: $NaCl$ + Nitril.

	T	$NaCl$	Nitril	
	— 22·5°	8·43	0·99	Gleichgewicht V
	— 11·5°	9·06	1·05	
	— 0 °	9·71	1·20	Gleichgewicht II
	13 °	9·69	1·56	
Punkt c_1	29 °	9·75	1·99	
„ c'	29 °	0·25	82·79	Gleichgewicht IV
	43 °	0·11	92·24	

Feste Phasen: Eis + Nitril.

— 22·5°	8·43	0·99	Gleichgewicht VI.
— 10·5°	4·41	1·02	
— 1·2°	0	1·29	

Phasen: Festes Nitril + $L_1 + L'$.

	Gleichgewicht I L_1				Gleichgewicht I L'		
	T	$NaCl$	Nitril		T	$NaCl$	Nitril
Punkt e_1	18·5°	0	± 2·5	Punkt e'	18·5°	0	± 72
	23 °	5·17	2·25		23 °	0·13	76·69
Punkt c_1	29 °	9·75	1·99	Punkt c'	29 °	0·25	82·79

Phasen: Festes $NaCl + L_1 + L'$.

	Gleichgewicht III L_1				Gleichgewicht III L'		
Punkt c_1	29°	9·75	1·99	Punkt c'	29°	0·25	82·79
	40°	9·69	2·24		40°	0·29	80·27
	72°	9·74	3·05		72°	0·6	68·68
	89°	9·74	3·76		89°	0·93	62·12
					102°	1·21	54·83
	106°	9·72	4·69		106°	1·29	53·64

Tabelle 4.

Lösungen der Binodalkurve:

NaCl und Nitril in Molekülen auf 100 Moleküle im ganzen.

Die nebeneinander gestellten sind konjugierte Lösungen.

L_1		L'	
	Temp. 23—24°.		
NaCl	Nitril	*NaCl*	Nitril
5·17	2·25	0·13	76·69
2·04	2·59	0·08	68·23
0	± 3·1	0	± 67·2
	Temp. 40—41°.		
9·69	1·99	0·29	80·27
4·67	2·95		
2·29	3·66		
0	± 5	0	± 54
	Temp. 55·5°.		
9·74	2·59	0·41	74·8
4·87	3·82	0·39	60·91
1·27	6·91	0·28	44·79
0·42	9·1	0·16	35·65
	Temp. 72—73°.		
9·74	3·05	0·6	68·68
3·98	5·94	0·71	47·21
2·15	10·45	0·91	34·48
2·14	10·69	—	—
—	—	1·15	23·50
	Temp. 129°.		
—	—	5·08	21·92
	Temp. 141°.		
7·57	13·51	—	—

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität,
April 1897.

Zur Erklärung der Abweichungen des Reaktionsverlaufes in Lösungen.

Von

Ernst Cohen.

Einleitung.

Bei seinen Untersuchungen über die Inversion des Rohrzuckers in wässeriger Lösung sind von Ostwald[1]) gewisse Abweichungen vom normalen Reaktionsverlauf aufgedeckt worden, welche bis dahin der Erklärung harren.

Bekanntlich verläuft die Inversion wie eine monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit durch

$$k = \frac{1}{t} \, 1 \cdot \frac{A}{A - x} \qquad (1)$$

dargestellt werden kann.

Hierin ist t die Zeit, während welcher die Reaktion stattfindet, A die Menge der ursprünglich vorhandenen Menge des Rohrzuckers, x die zur Zeit t umgewandelte Menge desselben.

Benutzt man dieselbe Säurekonzentration und arbeitet bei konstanter Temperatur, so soll nach Gleichung (1) der Wert von k unabhängig von A sein, d. h. also unabhängig von der ursprünglichen Menge des Zuckers.

Ostwald fand nun, dass hier grosse Abweichungen vorliegen.

Als er bei 25° Zuckerlösungen von verschiedenen Prozentgehalten mit halbnormaler Salzsäure invertierte, ergaben sich folgende Geschwindigkeiten:

Prozente Zucker	Geschwindigkeitskonstante k
40	29·16
20	22·87
10	20·63
4	19·15

Ostwald lässt sich dann folgendermassen aus: „Die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich mit der Zuckermenge fast im Verhältnis von drei zu zwei. Es ist also unzweifelhaft, dass der Inversionsvorgang

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 315 ff. (1885).

unter dem Einfluss von Nebenwirkungen steht, welche um so mehr zu Tage treten, je konzentrierter die Lösungen sind", und ferner: „Welcher Art diese Nebenwirkungen sind, und nach welchen Gesetzen sie erfolgen, habe ich nicht zu erforschen unternommen" u. s. w.

Bei einer Arbeit auf naheliegendem Gebiete, über welche ich demnächst berichten werde, stiess ich auf ähnliche Abweichungen und unternahm sodann, deren Ursache zu erforschen, da sie mir für die Theorie des Reaktionsverlaufes wichtig erschien.

Ich erlaube mir, im folgenden die darauf bezüglichen Rechnungen und Versuche mitzuteilen.

1. Bei der Herleitung der Reaktionsgleichung (1) ist angenommen worden, dass man mit sehr verdünnten Lösungen zu thun hat, mit anderen Worten, es ist das Volumen des Zuckers, welches sich in der Lösung befindet, nicht in Betracht gezogen worden. Will man dieses thun, so liegt es auf der Hand, sich einer analogen Form zu bedienen, wie van der Waals bei der Erklärung der Abweichungen der Gase von dem Boyleschen Gesetze.

Fassen wir den Inversionsvorgang kinetisch auf, so wird z. B. in einer Lösung, welche pro 100 ccm 40 g Zucker enthält, der Raum, in welchem Salzsäure- und Zuckermolekeln sich begegnen können, ein kleinerer sein (somit die Reaktionsgeschwindigkeit eine grössere) als in einer solchen, wo nur 20 g Zucker vorhanden sind[1]).

Inwiefern eine derartige Auffassung hier zulässig ist, wird der Versuch zu entscheiden haben.

Wir setzen nun in erster Annäherung die Inversionsgeschwindigkeit der Konzentration der Salzsäure proportional.

Sodann gilt bei der Inversion einer 40%igen, resp. 20%igen Zuckerlösung durch halbnormale Säure:

$$k_{40} : k_{20} = \frac{1}{100 - b_{40}} : \frac{1}{100 - b_{20}}. \qquad (2)$$

Hierin bedeuten k_{40} und k_{20} die Inversionsgeschwindigkeiten in der 40-, resp. 20-prozentigen Lösung, b_{40} und b_{20} die Volumina von 40 g (resp. 20 g) Zucker in der Lösung.

Da nun $b_{40} = 2b_{20}$ ist, so findet man unter Zugrundelegung von Ostwalds Daten für k_{40} und k_{20}

$$b_{20} = \frac{100(k_{40} - k_{20})}{2k_{40} - k_{20}} = \frac{629}{35{\cdot}45} = 17{\cdot}7.$$

[1]) Es soll hier vorläufig von dem Einfluss des Zuckers auf die Dissociation der Säure abgesehen werden, welches keine Schwierigkeit macht, da es sich ja um die Berechnung einer Korrektur handelt.

Mit Hilfe dieses Wertes von b_{20} lässt sich nun das Verhältnis zwischen je zwei Inversionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Zuckergehalten berechnen. So findet man z. B. $\frac{k_{10}}{k_4}$ aus dem Ansatz:

$$k_{10} : k_4 = \frac{1}{100 - 8{\cdot}85} : \frac{1}{100 - 3{\cdot}54} \quad \text{oder} \quad \frac{k_{10}}{k_4} = 1{\cdot}058,$$

während Ostwalds Versuch $\frac{20{\cdot}63}{19{\cdot}15} = 1{\cdot}077$ ergiebt.

2. Ich habe nun in erster Linie bei 18° einige Versuche mit Zuckerlösungen von 30 und 15 Prozent angestellt und dieselben mit *HCl* (etwa $^1/_{16}$-norm.) invertiert.

Berechnet man aus den erhaltenen Werten für k_{30} und k_{15} den Wert für b_{20}, so soll derselbe auch bei dieser Temperatur $= 17{\cdot}7$ sein, da b sich mit der Temperatur nur äusserst wenig ändert. Die Versuchsanordnung, welche ich später ausführlich beschreiben werde, war im grossen und ganzen diejenige Ostwalds[1]).

Ich benutzte einen Halbschattenapparat von Schmidt u. Haensch in Berlin. Die an demselben abgelesenen Prozente sind den Drehungen proportional. Es wurden Doppelbestimmungen ausgeführt. In den nachstehenden Tabellen ist unter t die Zeit in Minuten, unter α die am Apparat abgelesene Zahl, unter k die nach Gleichung (1) berechnete Geschwindigkeitskonstante verzeichnet.

Temperatur 18°.

30% Zucker.

I.			II.		
t	α	k	t	α	k
0	114·60	—	0	114·60	—
1439	74·50	0·0000916	1444	74·50	0·0000913
2427	53·30	0·0000914	2430	53·20	0·0000915
∞	−38·57		∞	−38·57	
	Mittel	0·0000915		Mittel	0·0000914

15% Zucker.

I.			II.		
0	57·30	—	0	57·30	—
1005	44·80	0·0000770	1009	44·70	0·0000773
1424	40·10	0·0000774	1429	40·10	0·0000773
2831	26·80	0·0000779	2835	26·80	0·0000778
∞	−19·28		∞	−19·28	
	Mittel	0·0000774		Mittel	0·0000775

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 388 (1884).

Führen wir nun diese (bei 18°) für k_{30} und k_{15} gefundenen Werte ein in die Formel:

$$b_{15} = \frac{100\,(k_{30} - k_{15})}{2k_{30} - k_{15}},$$

so ergiebt sich: $$b_{15} = \frac{14000}{1055} = 13{\cdot}27,$$

also $$b_{20} = \frac{4}{3} \cdot 13{\cdot}27 = 17{\cdot}7,$$

somit in völliger Übereinstimmung mit b_{20} aus Ostwalds Versuchen, welche bei 25° mit anderen Prozentgehalten an Zucker und anderer Säurekonzentration ausgeführt worden sind.

3. Schreiben wir Gleichung (2) etwas allgemeiner:

$$k_p : k_q = \frac{c_p}{100 - b_p} : \frac{c_q}{100 - b_q}, \qquad (3)$$

worin p und q die Zuckergehalte der betreffenden Lösungen pro 100 ccm vorstellen und c_p und c_q die zur Inversion dieser Lösungen verwendeten Säurekonzentrationen, so lässt sich mit Hilfe dieser Gleichung in erster Annäherung die Frage lösen, wie gross bei Lösungen von verschiedenem Zuckergehalt die zu jeder Lösung gehörige Säurekonzentration gewählt werden muss, damit z. B. die Inversionsgeschwindigkeiten beider Lösungen die nämlichen werden. Ich untersuchte in dieser Richtung eine 25- und 12·5-prozentige Zuckerlösung bei 18°.

In diesem Falle ist zu setzen:

$$k_{25} : k_{12{\cdot}5} = \frac{c_{25}}{100 - b_{25}} : \frac{c_{12{\cdot}5}}{100 - b_{12{\cdot}5}}.$$

Soll nun $k_{25} = k_{12{\cdot}5}$ sein, so wird

$$c_{12{\cdot}5} = c_{25}\,\frac{100 - b_{12{\cdot}5}}{100 - 2\,b_{12{\cdot}5}}.$$

Unter Benutzung des früher gefundenen Wertes $b_{20} = 17{\cdot}7$ wird $b_{12{\cdot}5} = 11{\cdot}06$ also:

$$c_{12{\cdot}5} = 1{\cdot}14\,c_{25}.$$

Es wurde nun bei 18° eine 12·5-prozentige Lösung mit etwa $^1/_{16}$-norm. *HCl* invertiert und zu gleicher Zeit eine 25-prozentige Lösung mit einer Salzsäure, deren Konzentration 1·14 mal so gering war.

Ist unser Ansatz richtig, so muss nach gleichen Zeitintervallen die am Apparat abgelesene Drehung bei der 25-prozentigen Lösung stets den doppelten Wert zeigen, wie bei der 12·5-prozentigen.

Ich erhielt folgende Werte:

Zeit in Minuten	Drehung 25-proz. Lösung	Drehung 12·5-proz. Lösung	Verhältnis
1250	70·7	35·3	2·00
1756	62·2	30·9	2·01
2004	58·0	29·0	2·00

Der Versuch bestätigt somit auch hier die Richtigkeit unserer Annahmen.

4. Setzen wir in Gleichung (3) $c_p = c_q$ und nehmen für p und q beliebige Werte, z. B. $p = 20$ und $q = 10$, so wird

$$\frac{k_{20}}{k_{10}} = \frac{91{\cdot}15}{82{\cdot}3} = 1{\cdot}10,$$

d. h. dass, wenn wir bei beliebiger Temperatur eine 20-prozentige und eine 10-prozentige Zuckerlösung mit verschiedenen Säurekonzentrationen invertieren, das Verhältnis zwischen den Inversionsgeschwindigkeiten bei der nämlichen Säurekonzentration konstant (1·10) sein wird.

Dieser Schluss, welcher an sich nichts Überraschendes bietet, kann gleichzeitig zur Beurteilung der Genauigkeit der betreffenden Versuche dienen.

Ich invertierte sodann bei 18° eine 20- (resp. 10-)prozentige Zuckerlösung mit $^1/_8$-, $^1/_{16}$-, $^1/_{32}$-, $^1/_{64}$-, $^1/_{128}$-norm. Salzsäure[1]). Auch jetzt wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt. Die nachstehenden Tabellen enthalten die diesbezüglichen Daten; zur Raumersparnis führe ich bei jeder Säurekonzentration nur eine Versuchsreihe an, betone indes, dass die korrespondierende Doppelbestimmung stets weniger als $^1/_5$ Prozent davon abwich.

20% Zucker. $^1/_8$-norm. *HCl*.			10% Zucker. $^1/_8$-norm. *HCl*.		
t	a	k	t	a	k
0	76·80	—	0	38·50	—
1235	36·30	0·000176	1338	18·80	0·000156
1657	26·65	0·000175	1960	12·30	0·000157
2018	19·50	0·000175	2650	6·80	0·000157
2637	9·30	0·000176	4031	— 0·95	0·000157
∞	— 25·85		5879	— 6·70	0·000156
			∞	— 12·90	
		Mittel 0·000176			Mittel 0·000157

[1]) Die Konzentration war nicht genau $^1/_8$-, $^1/_{16}$-norm. u. s. w., sondern $^1/_8 \times 0{\cdot}9939$-norm, $^1/_{16} \times 0{\cdot}9939$-norm. u. s. w. Es ist dies hier ohne weitere Bedeutung.

20% Zucker. $^1/_{16}$-norm. *HCl.*

t	a	k
0	76·80	—
2659	35·50	0·0000840
4217	19·20	0·0000848
5536	9·20	0·0000842
7388	— 1·60	0·0000848
∞	— 25·85	
	Mittel	0·0000844

10% Zucker. $^1/_{16}$-norm. *HCl.*

t	a	k
0	38·50	—
2664	19·30	0·0000762
4057	12·40	0·0000758
5917	5·25	0·0000763
6972	2·30	0·0000758
∞	— 12·90	
	Mittel	0·0000760

20% Zucker. $^1/_{32}$-norm. *HCl.*

0	76·80	—
1338	64·75	0·0000404
1701	61·75	0·0000404
2174	54·20	0·0000403
4228	43·30	0·0000405
5554	35·30	0·0000405
7409	25·70	0·0000404
∞	— 25·85	
	Mittel	0·0000404

10% Zucker. $^1/_{32}$-norm. *HCl.*

0	38·50	—
1684	31·65	0·0000368
3038	26·95	0·0000363
5817	18·65	0·0000364
8443	12·30	0·0000366
∞	— 12·90	
	Mittel	0·0000365

20% Zucker. $^1/_{64}$-norm. *HCl.*

0	76·80	—
2694	64·80	0·0000200
3092	63·20	0·0000199
4248	58·55	0·0000200
7436	47·40	0·0000197
∞	— 25·85	
	Mittel	0·0000199

10% Zucker. $^1/_{64}$-norm. *HCl.*

0	38·50	—
2931	32·60	0·0000180
7360	24·80	0·0000182
9168	22·30	0·0000179
13465	16·30	0·0000182
∞	— 12·90	
	Mittel	0·0000181

20% Zucker. $^1/_{128}$-norm. *HCl.*

0	76·80	—
9284	57·90	0·00000951
14421	49·50	0·00000930
17506	44·50	0·00000937
∞	— 25·85	
	Mittel	0·00000939

10% Zucker. $^1/_{128}$-norm. *HCl.*

0	38·50	—
1925	36·60	0·00000851
8466	30·60	0·00000855
12137	27·55	0·00000847
15741	24·80	0·00000855
∞	— 12·90	
	Mittel	0·00000852

Lassen wir die Nullen fort[1]), so lassen sich obige Tabellen in der nachstehenden zusammenziehen:

[1]) Es handelt sich ja nur um Verhältniszahlen.

	$^1/_8$-norm.	$^1/_{16}$-norm.	$^1/_{32}$-norm.	$^1/_{64}$-norm.	$^1/_{128}$-norm.
20% Zucker	176	844	404	199	939
10% Zucker	157	760	365	181	852
Verhältnis	1·12	1·11	1·10	1·10	1·10

im Mittel 1·10,

während die Rechnung ebenfalls 1·10 verlangt.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Während schon van't Hoff[1]) erkannt hatte, dass das Molekularvolum der reagierenden Körper einen störenden Einfluss auf den normalen Reaktionsverlauf ausüben muss, und Schwab[2]) einige qualitative Versuche in dieser Richtung angestellt hatte, so lagen bis dahin keine Geschwindigkeitsbestimmungen vor, an welchen eine strengere Rechnung möglich war. Ausgehend von dem Prinzip, welches van der Waals bei den Gasen angewandt hat zur Erklärung der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, ist hier gezeigt worden, dass ein analoges Verfahren sich auf den Reaktionsverlauf in Lösungen anwenden lässt zur Erklärung der hier bestehenden Abweichungen.

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik. 1896. S. 15 ff.
[2]) Inauguraldissertation. Amsterdam 1883.

Amsterdam, Chem. Universitätslaboratorium. April 1897.

Kryoskopische Untersuchungen über Säureamide.

Nach Versuchen von **J. Pelzer.**

Von

K. Auwers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten[1]) habe ich mitgeteilt, dass im allgemeinen die Säurederivate primärer Basen in Benzollösung ein abnormes kryoskopisches Verhalten zeigen, wie man es in der Regel nur bei hydroxylhaltigen Körpern beobachtet. Der Schluss lag nahe, auf Grund dieser Thatsache jene Säureamide wirklich als Hydroxylverbindungen aufzufassen, d. h. ihnen an Stelle des gebräuchlichen Schemas $R-NH-C\begin{cases}O\\R\end{cases}$ die desmotrope Formel $R-N=C\begin{cases}OH\\R\end{cases}$ beizulegen, die bereits früher aus chemischen Gründen von verschiedenen Forschern für einzelne Amide in Vorschlag gebracht worden war. Indessen musste ich die Berechtigung dieses Schlusses dahingestellt sein lassen, da es keineswegs ausgeschlossen war, dass nicht auch unter Umständen eine Amido- oder Imidogruppe die Ursache kryoskopischer Anomalien sein könnte, oder andere, noch unaufgeklärte Einflüsse ins Spiel kämen.

Ich habe mich seitdem bemüht, durch umfassendere Versuche Material zur Lösung jener Frage beizubringen, zumal nachdem die gesetzmässigen Beziehungen, die zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Konstitution bestehen, aufgedeckt worden waren. Den ersten Teil der hierzu nötigen Untersuchungen habe ich im vorigen Jahre gemeinschaftlich mit Herrn J. Pelzer ausgeführt, eine Reihe weiterer Arbeiten steht noch aus.

Da in letzter Zeit die Frage nach der Konstitution der Säureamide wieder in lebhafteren Fluss gekommen ist, und auch kürzlich Lachmann[2]) versucht hat, eine Entscheidung der Frage auf kryoskopischem

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 689; **15**, 33. [2]) Diese Zeitschr. **22**, 170.

Wege herbeizuführen, will ich jenen im wesentlichen abgeschlossenen Teil meiner Untersuchungen bereits jetzt veröffentlichen und die anderen später folgen lassen.

Als Lösungsmittel wurde Naphtalin gewählt, da es Säureamide erheblich besser löst als das früher benutzte Benzol.

Zur Untersuchung kamen bis jetzt ausschliesslich Säurederivate von aromatischen Basen, nachdem zuvor festgestellt worden war, dass diese Basen selbst sich in Naphtalin kryoskopisch normal verhalten.

Zunächst wurde geprüft, ob die Grösse des Säureradikals einen Einfluss auf die Stärke der Anomalie ausübt; zu diesem Zwecke wurden die Anilide einer Reihe von Fettsäuren und das Benzanilid untersucht.

Von grösserem Interesse war die Frage, ob das kryoskopische Verhalten von Säureaniliden durch Substituenten, die in den Benzolkern eingetreten sind, in ähnlicher Weise beeinflusst wird, wie dies für substituierte Phenole früher von mir festgestellt worden ist.

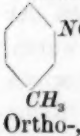
Für Phenole hatten sich aus den Versuchen von W. R. Innes[1]) und K. Orton[2]) drei Regeln ergeben, die hier nochmals wiederholt werden mögen:

1. Orthosubstituierte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituierte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen.

2. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe *CHO* den stärksten Einfluss aus; es folgen die Karboxalkyl-, CO_2R, und Cyangruppe, *CN*, die ungefähr gleich stark sind, darauf die Nitrogruppe, NO_2; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

3. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- oder Parasubstituenten.

Eine Andeutung dafür, dass bei substituierten Säureaniliden ähnliche Verhältnisse herrschen, lag in der Thatsache, dass im Gegensatz zu allen andern früher untersuchten einfachen Säureamiden einzig das



m-Nitro-*p*-acettoluid, also ein in Orthostellung zur Amidogruppe substituiertes Anilid, sich kryoskopisch normal verhalten hatte[3]).

Um diese Frage zu entscheiden, wurden zahlreiche Ortho-, Meta- und Parasubstitutionsprodukte des Formanilids und Acetanilids untersucht. Formylverbindungen wurden besonders in den Fällen gewählt, wo die Acetylverbindungen in Naphtalin nicht genügend löslich waren.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 595. [2]) Diese Zeitschr. **21**, 337.
[3]) Diese Zeitschr. **15**, 46. 50.

Endlich wurden aus besonderen Gründen noch einige Derivate des Benzylamins, sowie einige Amide aromatischer Sulfosäuren geprüft.

Das Untersuchungsmaterial, welches 48 Körper umfasst, wurde mit wenigen Ausnahmen von Herrn Pelzer selbst dargestellt und sorgfältigst gereinigt. Einige Angaben über früher noch nicht dargestellte Körper, sowie über Abweichungen in der Darstellungsweise oder den Eigenschaften bereits beschriebener Körper werden von ihm an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Alle Versuche wurden von Herrn Pelzer nach dem von Innes und Orton ausgearbeiteten Verfahren ausgeführt. Die Unterkühlung bei den einzelnen Ablesungen betrug nicht unter 0·05°; die Temperatur des Kühlwassers wurde 3·5—4° unter dem Erstarrungspunkte gehalten.

Bei den Rechnungen wurde wie früher die Konstante für Naphtalin zu 69 angenommen.

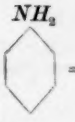
Die Kurven sind in derselben Weise konstruiert, wie es in der Arbeit von Orton und mir (a. a. O.) angegeben worden ist. Auch die Einrichtung der Tabellen ist die gleiche wie dort.

Kryoskopische Bestimmungen.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100

Tabelle 1.

Basen.

1. Anilin =  = C_6H_7N = 93.

10·101	0·1212	0·878	1·20	1·29	94	+ 1·4	+ 5
„	0·5095	3·505	5·04	5·42	99	+ 6·8	
„	0·6659	4·455	6·59	7·09	102	+ 9·7	

2. *p*-Toluidin = = C_7H_9N = 107.

10·093	0·1056	0·758	1·05	0·98	95	— 11·0	+ 2
„	0·3942	2·486	3·91	3·65	108	+ 1·4	
„	0·8050	4·888	7·94	7·42	112	+ 4·7	

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$
			3. *o*-Nitranilin = $C_6H_6O_2N_2$ = 138.				
9·803	0·1425	0·727	1·45	1·05	138	— 0·2	0
„	0·4294	2·217	4·38	3·18	136	— 1·2	
„	0·8209	3·992	8·38	6·07	145	+ 4·9	
„	0·9427	4·549	9·62	6·97	146	+ 5·7	
			4. *m*-Nitranilin = $C_6H_6O_2N_2$ = 138.				
9·996	0·1409	0·702	1·41	1·02	139	+ 0·7	+ 6
„	0·7021	3·237	7·02	5·09	150	+ 8·5	
„	1·0026	4·334	10·03	7·27	160	+ 15·7	
			5. *p*-Anisidin = C_7H_9ON = 123.				
10·284	0·1267	0·787	1·23	1·00	111	— 10·1	+ 1
„	0·4820	2·602	4·69	3·81	124	+ 1·0	
„	0·8500	4·258	8·27	6·72	134	+ 8·9	
„	1·1580	5·552[1])	11·27	9·16	140	+ 13·8	

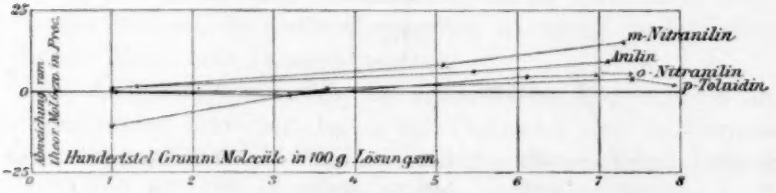


Fig. 1.

Tabelle 2.

Säurederivate des Anilins.

			6. Formanilid = C_7H_5NO = 121.				
9·923	0·1122	0·608	1·13	0·93	128	+ 6·5	+ 33

[1]) Mit Massstab geschätzt, da unter der Skala.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100
9·923	0·4163	1·840	4·19	3·47	157	+ 30·0	
„	0·8426	3·165	8·49	7·02	185	+ 53·0	
„	1·1908	4·005	12·08	9·98	213	+ 75·9	

7. Acetanilid = $C_6H_5-NH-CO-CH_3$ = C_8H_9NO = 135.

9·833	0·1541	0·733	1·57	1·16	147	+ 9·2	
„	0·3099	1·306	3·15	2·34	167	+ 23·3	
9·918	0·1560	0·743	1·57	1·17	146	+ 8·1	+ 41
„	0·6780	2·266	6·83	5·06	209	+ 54·5	
„	1·0756	3·006	10·85	8·04	249	+ 84·4	
„	1·3634	3·460	13·74	10·18	274	+ 103·0	

8. Propionanilid = $C_6H_5-NH-CO-CH_2-CH_3$ = $C_9H_{11}NO$ = 149.

9·988	0·1462	0·690	1·46	0·98	146	— 1·76	+ 27
„	0·6812	2·368	6·82	4·58	199	+ 33·3	
„	1·0654	3·160	10·67	7·16	233	+ 56·3	
„	1·4956	3·880	14·97	10·05	266	+ 78·3	

9. Butyranilid = $C_6H_5-NH-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ = $C_{10}H_{13}NO$ = 163.

10·052	0·1760	0·707	1·75	1·07	171	+ 4·8	+ 30
„	0·5834	1·946	5·81	3·56	206	+ 26·3	
„	1·1772	3·200	11·71	7·19	253	+ 55·0	
„	1·7934	4·187	17·84	10·95	294	+ 80·4	

10. Isobutyranilid = $C_6H_5-NH-CO-CH(CH_3)_2$ = $C_{10}H_{13}NO$ = 163.

10·008	0·1764	0·760	1·76	1·08	160	— 1·8	+ 26
„	0·8452	2·602	8·45	5·18	224	+ 37·4	
„	1·2146	3·340	12·14	7·28	251	+ 53·8	

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$
				$NH-CO-C_4H_9$			
			11. Isovaleranilid =		$= C_{11}H_{15}NO = 177.$		
10·037	0·1818	0·666	1·81	1·02	188	+ 6·0	+ 30
„	0·6683	2·020	6·66	3·76	228	+ 28·5	
„	1·4526	3·490	14·47	8·18	286	+ 61·7	
„	1·7688	3·952	17·63	9·96	308	+ 73·9	
				$NH-CO-C_{15}H_{31}$			
			12. Palmitinanilid =		$= C_{22}H_{37}NO = 331.$		
9·966	0·3274	0·672	3·28	0·99	337	+ 1·9	+ 20
„	1·1382	2·040	11·42	3·45	386	+ 16·7	
„	1·8792	3·040	18·86	5·70	428	+ 29·2	
„	2·6552	3·992	26·63	8·05	460	+ 39·1	
				$NH-CO-C_{17}H_{35}$			
			13. Stearinanilid =		$= C_{24}H_{41}NO = 359.$		
10·067	0·3559	0·682	3·54	0·98	358	— 0·3	+ 17
„	1·1873	2·005	11·80	3·29	406	+ 13·1	
„	2·0385	3·095	20·25	5·64	451	+ 25·7	
„	2·8060	4·015	27·88	7·77	479	+ 33·5	

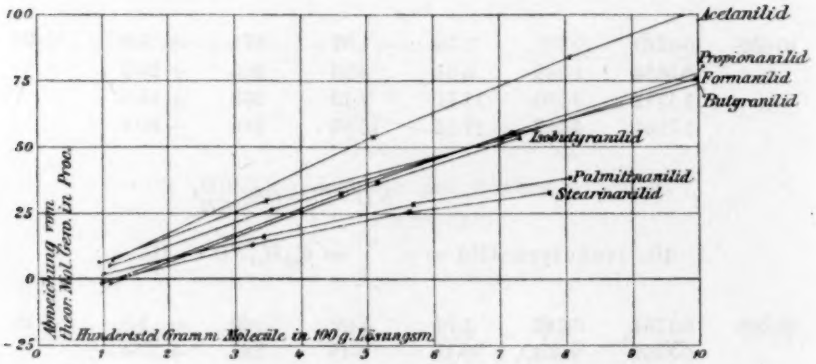


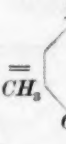
Fig. 2.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theor. Mol-Gewicht in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. $4\frac{\text{Mol}}{100}$

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100

18. as. *m*-Acetxylid = = $C_{10}H_{13}NO$ = 163.

10·347	0·1632	0·660	1·58	0·97	165	+ 1·2	+ 31
„	0·7516	2·267	7·26	4·46	221	+ 35·6	
„	1·0507	2·840	10·16	6·23	247	+ 51·4	
„	1·6544	3·800	15·02	9·22	273	+ 67·3	

19. Acetpseudokumid =  = $C_{11}H_{15}NO$ = 177.

10·446	0·1865	0·666	1·79	1·01	185	+ 4·5	?
9·961	0·6646	1·752	6·67	3·77	263	+ 48·5	

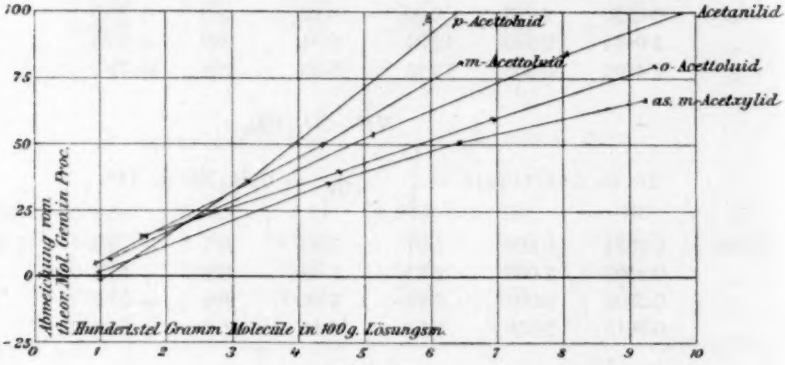


Fig. 3.

Tabelle 4.

Säurederivate halogenierter Aniline.

20. *o*-Chlorformanilid = = $C_7H_6NO.Cl$ = 155·5.

9·965	0·1548	0·709	1·55	1·00	151	— 2·8	+ 13
„	0·4484	1·842	4·50	2·89	169	+ 8·4	
„	0·8174	3·074	8·20	5·27	184	+ 18·4	
„	1·0214	3·761	10·25	6·59	188	+ 20·9	

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100
	21. *o*-Chloracetanilid[1]) = = C_8H_8NOCl = 169·5.						
9·952	0·1666	0·747	1·67	0·99	155	— 8·8	?
10·011	0·0650	0·309	0·65	0·38	145	—14·5	
„	0·1186	0·534	1·18	0·70	153	— 9·7	
„	0·1716	0·743	1·71	1·01	156	— 8·2	
	22. *m*-Chloracetanilid = = C_8H_8NOCl = 169·5.						
9·979	0·1724	0·725	1·73	1·02	164	— 3·0	+ 34
„	0·6039	1·914	6·05	3·57	218	+ 28·6	
„	0·9106	2·476	9·12	5·38	254	+ 50·0	
„	1·5754	3·450	15·79	9·31	316	+ 86·2	
	23. *p*-Chloroformanilid = = C_7H_6NOCl = 155·5.						
10·009	0·1512	0·697	1·51	0·97	150	— 3·8	+ 24
„	0·3529	1·435	3·53	2·27	170	+ 9·0	
„	0·5844	2·138	5·84	3·76	188	+ 21·2	
„	0·7977	2·618	7·97	5·13	210	+ 35·1	
	24. *p*-Chloracetanilid[1]) = = C_8H_8NOCl = 169·5.						
10·107	0·0544	0·332	0·54	0·32	112	—34·0	?
10·018	0·1274	0·612	1·27	0·75	143	—15·4	
„	0·1664	0·808	1·66	0·98	142	—16·3	
„	0·2112	0·970	2·11	1·24	150	—11·5	

[1]) Wegen zu geringer Löslichkeit konnten keine konzentrierteren Lösungen untersucht werden.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100

25. *m*-Bromacetanilid = C_8H_8NOBr = 214.

9·933	0·2215	0·744	2·23	1·04	207	− 3·4	+ 30
„	0·6820	1·827	6·87	3·21	259	+ 21·2	
„	1·3771	2·809	13·87	6·48	341	+ 59·2	
„	1·8172	3·235	18·29	8·55	390	+ 82·3	

26. *p*-Bromformanilid = C_7H_6NOBr = 200.

10·008	0·1792	0·650	1·79	0·90	190	− 4·9	+ 21
„	0·5260	1·622	5·26	2·63	224	+ 11·8	
„	0·7916	2·258	7·91	3·96	242	+ 20·9	
„	0·9341	2·496	9·33	4·67	258	+ 29·0	

27. *p*-Bromacetanilid[1]) = C_8Br_8NOBr = 214.

9·479	0·2020	0·691	2·13	1·00	213	− 0·6	+ 32(?)
„	0·4040	1·243	4·26	1·99	237	+ 10·6	

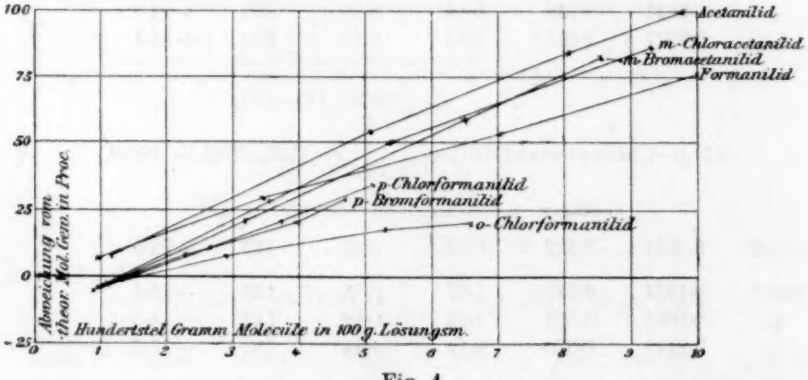


Fig. 4.

[1]) Siehe Anmerkung zu Nr. 19.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$

Tabelle 5.

Säurederivate von Nitroanilinen und Nitrotoluidinen.

28. *o*-Nitroformanilid[1]) = = $C_7H_6N_2O_3$ = 166.

10·346	0·1639	0·664	1·58	0·95	165	— 0·9	+ 5
„	0·6855	2·612	6·63	3·99	175	+ 5·4	
„	0·9956	3·707	9·62	5·80	179	+ 7·9	

29. *o*-Nitroacetanilid[1]) = = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.

9·937	0·1953	0·770	1·97	1·09	176	— 2·2	0
„	0·6830	2·650	6·87	3·82	179	— 0·6	
„	1·1810	4·282	11·89	6·60	192	+ 6·5	

30. *m*-Nitroformanilid = = $C_7H_6N_2O_3$ = 166.

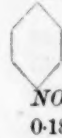
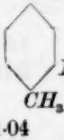
10·129	0·1656	0·679	1·64	0·99	166	— 0·1	+ 29
„	0·3340	1·232	3·30	1·97	185	+ 11·3	
„	0·5076	1·728	5·01	3·02	200	+ 20·6	

31. *m*-Nitroacetanilid = = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.

10·159	0·1715	0·657	1·69	0·94	177	— 1·5	?
15·856	0·4919[2])	1·004	3·10	1·72	213	+ 18·4	

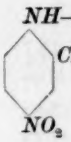
[1]) Ein vierter Versuch mit höherer Konzentration blieb unberücksichtigt, da sich das Thermometer nicht auf einen genauen Wert einstellte.

[2]) Eine höhere Konzentration war wegen Schwerlöslichkeit der Substanz nicht erreichbar.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gef. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100
	32. *p*-Nitroformanilid = = $C_7H_6N_2O_3$ = 166.						
20·277	0·1700	0·358	0·84	0·50	162	− 2·7	?
„	0·1914[1])	0·396	0·94	0·56	164	− 1·0	
	33. *p*-Nitroacetanilid =  = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.						
15·880	0·0507	0·134	0·32	0·18	164	− 8·7	
„	0·0857	0·197	0·54	0·30	189	+ 5·0	
„	0·1213[1])	0·277	0·76	0·42	190	+ 5·4	
	34. 3-Nitro-4-Formotoluid = = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.						
10·561	0·1912	0·725	1·81	1·01	172	− 4·3	+ 5
„	0·4413	1·599	4·18	2·32	180	+ 0·1	
„	0·7794	2·691	7·38	4·10	189	+ 5·1	
„	1·0905	3·648	10·32	5·74	195	+ 8·5	
	35. 3-Nitro-4-Acettoluid = = $C_9H_{10}N_2O_3$ = 194.						
10·054	0·1954	0·720	1·94	1·00	186	− 4·0	+ 1
„	0·5464	1·941	5·44	2·80	193	− 0·4	
„	0·8931	3·098	8·88	4·58	198	+ 2·0	
„	1·1292	3·875	11·23	5·79	200	+ 3·0	
	36. 2-Nitro-4-Formotoluid =  = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.						
10·231	0·1916	0·725	1·87	1·04	178	− 1·2	+ 28
„	0·5909	1·798	5·78	3·21	217	+ 20·3	

[1]) Eine höhere Konzentration war wegen der geringen Löslichkeit der Substanz nicht erreichbar.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Mol/100 Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 Mol/100
10·231	0·7930	2·254	7·75	4·31	237	+ 31·8	
„	0·9883	2·580	9·66	5·37	258	+ 43·5	

37. 3-Nitro-6-Formotoluid =  = $C_8H_8N_2O_3$ = 180.

10·055	0·1984	0·749	1·97	1·10	182	+ 1·0	+ 29(?)
„	0·3322	1·155	3·31	1·84	197	+ 9·6	
14·053	0·5570	1·333	3·96	2·20	204	+ 13·4	

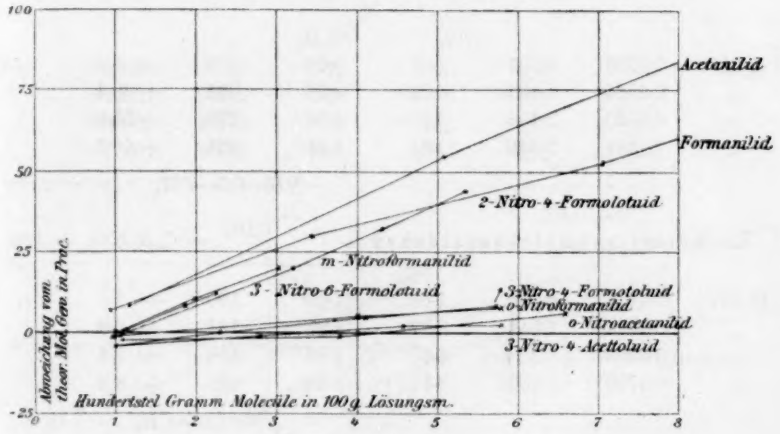


Fig. 5.

Tabelle 6.

Derivate von Amidophenolen, Amidoaldehyden, Benzylamin und Sulfosäuren.

38. o-Acetanisidid = = $C_9H_{11}NO_2$ = 165.

9·838	0·1748	0·747	1·78	1·08	164	— 0.6	+ 11
„	0·5062	1·977	5·15	3·12	180	+ 8·7	
„	0·6419	2·465	6·52	3·95	183	+ 10·7	
„	0·9283	3·465	9·43	5·72	188	+ 13·9	
„	1·3014	4·697	13·22	8·01	194	+ 17·7	

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol Subst.}}{100}$ auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$

44. *o*-Nitrobenzylacetamid = = $C_9H_{10}N_2O_3$ = 194.

10·169	0·1983	0·714	1·95	1·01	189	− 2·8	+ 24
„	0·5956	1·790	5·86	3·02	226	+ 16·3	
„	1·0936	2·844	10·76	5·55	261	+ 34·5	
„	1·3469	3·207	13·24	6·83	285	+ 46·9	

45. *p*-Nitrobenzylacetamid = = $C_9H_{10}N_2O_3$ = 194.

10·09	0·2030	0·737	2·01	1·04	188	− 2·9	+ 34
„	0·4121	1·285	4·09	2·11	219	+ 13·1	
„	0·6878	1·878	6·82	3·52	251	+ 29·1	
„	0·9501	2·330	9·42	4·86	279	+ 43·7	

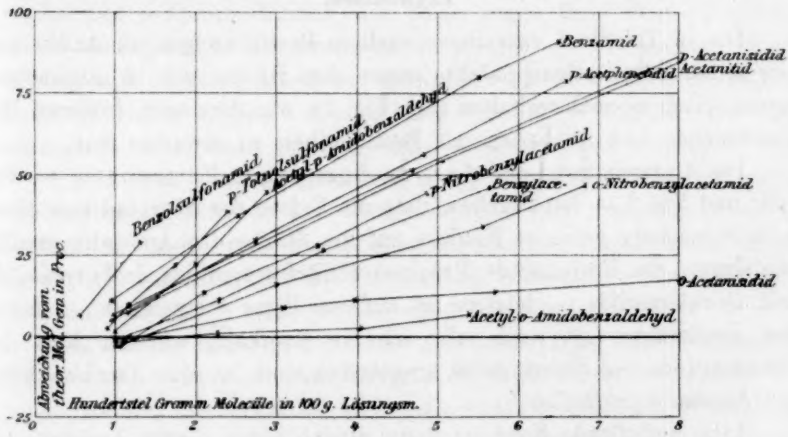
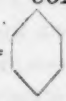


Fig. 6.

46. Benzamid =  = C_7H_7NO = 121.

10·265	0·1158	0·581	1·13	0·93	134	+ 10·8	+ 58
„	0·3146	1·271	3·07	2·53	166	+ 37·5	
„	0·6858	2·124	6·68	5·52	217	+ 79·4	
„	0·8069	2·346	7·86	6·50	231	+ 91·1	

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrig.	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Subst. auf 100 g Lösungsmittel	Gef. Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten	Abweichung bei der Konzentr. 4 $\frac{\text{Mol}}{100}$
				SO_2NH_2			
	47. Benzolsulfonamid =			⬡	= $C_6H_7NO_2S$ = 157.		
10·012	0·0906	0·374	0·90	0·57	166	+ 5·7	?
„	0·2112	0·716	2·11	1·34	203	+ 29·5	
				SO_2NH_2			
	48. *p*-Toluolsulfonamid =			⬡	= $C_7H_9NO_2S$ = 171.		
				CH_3			
10·020	0·1528	0·589	1·50	0·88	175	+ 2·6	+ 78(?)
9·982	0·1982	0·728	1·99	1·16	188	+ 10·1	
„	0.2946	0·976	2·95	1·73	209	+ 22·0	
„	0·4108	1·193	4·12	2·41	238	+ 39·2	

Ergebnisse.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Bestimmungen an Anilin und vier seiner Substitutionsprodukte zeigen, dass Basen sich im allgemeinen kryoskopisch normal verhalten (vgl. Fig. 1), wie dies nach früheren Beobachtungen und Analogien mit Bestimmtheit zu erwarten war.

Die Untersuchung der Anilide homologer Fettsäuren — Tabelle und Fig. 2 — hat ergeben, dass die Grösse des Säureradikals einen verhältnismässig geringen Einfluss auf die Stärke der Anomalie ausübt. Die Kurven des Formanilids, Propionanilids, Butyranilids, Isobutyranilids und Isovaleranilids — letztere ist auf der Figur fortgelassen — fallen fast zusammen; erst wenn sehr schwere Radikale, wie der Rest der Palmitinsäure und Stearinsäure, eingetreten sind, ist eine Abschwächung der Anomalie erkennbar.

Eine auffallende Sonderstellung nimmt unter diesen Aniliden das Acetanilid ein, welches erheblich stärkere kryoskopische Anomalie aufweist als die Derivate der anderen niederen Fettsäuren. Die gleiche Erscheinung kehrt mehrfach bei den Derivaten des Acetanilids wieder, denn auch von substituierten Anilinen ist vielfach die Acetylverbindung kryoskopisch abnormer als die Formylverbindung. Die gegenteiligen Beobachtungen bei halogenierten Anilinen können wegen der auffallenden Werte, die bei der Untersuchung von ihren Acetylverbindungen gefunden wurden (vgl. unten), vorläufig nicht in Betracht gezogen werden.

Die Acetylverbindungen der Homologen des Anilins schliessen sich dem Acetanilid ziemlich eng an (Tabelle und Fig. 3). Eine orthoständige Methylgruppe verringert die Anomalie etwas (vgl. *o*-Acettoluid), eine meta- oder paraständige verstärkt sie etwas (vgl. *m*- und *p*-Acettoluid). Dabei ist zu bemerken, dass die Kurve des *p*-Acettoluids vielleicht nicht vollkommen richtig ist, da bei der letzten Bestimmung sich bereits vor dem Erstarren geringe Mengen Substanz ausgeschieden hatten. Dass die Methylgruppe, ähnlich wie es bereits bei den Phenolen festgestellt worden ist, auch bei den Säureamiden nur einen geringen kryoskopischen Einfluss besitzt, zeigt am deutlichsten die Kurve des *o*-Acettoluids, welche fast so steil verläuft wie die des Acetanilids.

Chlor schwächt in Orthostellung zur Amidogruppe die Anomalie beträchtlich ab, ohne sie jedoch ganz aufheben zu können, wie das Beispiel des *o*-Chlorformanilids zeigt (Tabelle und Fig. 4). In Meta- und Parastellung wirkt es nicht, wie man erwarten könnte, anormalisierend, sondern scheint ohne wesentlichen Einfluss zu sein, ebenso wie Brom, denn die Kurven des *m*-Chlor- und *m*-Bromacetanilids, sowie des *p*-Chlor- und *p*-Bromformanilids verlaufen ähnlich wie die der Stammsubstanzen.

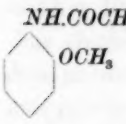
o- und *p*-Chloracetanilid, die beide wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur in sehr geringer Konzentration untersucht werden konnten, haben Depressionen geliefert, aus denen sich ungewöhnlich niedrige Molekulargewichtswerte berechnen. Worauf dies beruht, ist fraglich; der Vollständigkeit halber habe ich auch diese Bestimmungen mitgeteilt.

Fig. 4 lässt übrigens auch gut die grössere Anomalie der Acetylverbindungen gegenüber den Formylverbindungen erkennen, denn die Kurven der beiden metasubstituierten Acetanilide liegen höher als die Kurven der parasubstituierten Formanilide, während in der Regel Paraverbindungen stärker abnorm sind als Metaderivate.

Aus Tabelle und Fig. 5 erkennt man sofort, dass eine orthoständige Nitrogruppe die Anomalie der Anilide vollkommen vernichtet. Dagegen hat sich der erwartete anormalisierende Einfluss der Nitrogruppe in Meta- und Parastellung noch nicht mit Sicherheit erweisen lassen. *m*- und *p*-Nitroacetanilid scheinen allerdings steil ansteigende Kurven zu liefern, doch konnten diese Substanzen wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht ausführlich genug untersucht werden, um ein sicheres Urteil über ihr kryoskopisches Verhalten zu ermöglichen. Andrerseits unterscheiden sich die untersuchten *m*- und *p*-Nitroderivate der verschiedenen Acettoluide kryoskopisch nicht wesentlich von ihren Stammsubstanzen.

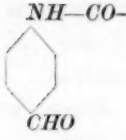
In Tabelle 6 finden sich eine Anzahl von Bestimmungen, die an Säureamiden verschiedener Konstitutionen ausgeführt worden sind.

Wie eine Nitrogruppe, so vermag auch eine orthoständige Alkoxylgruppe, OR, eine kryoskopisch abnorme Verbindung in eine fast vollkommen normale zu verwandeln, wofür das *o*-Acetanisidid,



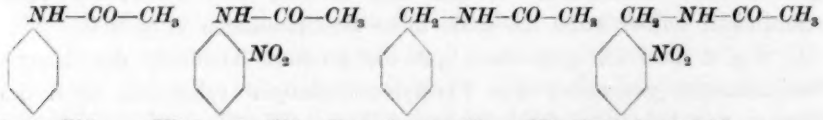
ein Beispiel bietet (Fig. 6). In Parastellung ist ein Einfluss von Alkoxylgruppen kaum bemerkbar, denn die Kurven des *p*-Acetphenetidids und *p*-Acetanisidids weichen wenig von der des Acetanilids ab.

Energischer wirkt die Aldehydgruppe, die auch bei den Phenolen



den stärksten kryoskopischen Einfluss besitzt: Acetyl-*p*-Amidobenzaldehyd ist ganz bedeutend abnormer als die anderen Säureanilide, die Orthoverbindung im Einklang damit vollkommen normal.

Es war zu erwarten, dass starke Orthosubstituenten ihre normalisierende Wirkung nur dann zur Geltung bringen können, wenn sie sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Amidogruppe befinden, dass ihr Einfluss aber aufhört, sobald die Amidogruppe in eine Seitenkette wandert. Dass dies in der That der Fall ist, hat die kryoskopische Untersuchung des Benzylacetamids samt seinem Ortho- und seinem Paranitroderivat gezeigt, denn alle drei Verbindungen besitzen ziemlich den gleichen Grad von Anomalie (vgl. Fig. 6). Man hat also folgenden Gegensatz:



Interessant ist endlich der Vergleich zwischen dem Amid einer aromatischen Karbonsäure, dem Benzamid, $C_6H_5—CO—NH_2$, und den Amiden zweier aromatischer Sulfosäuren, dem Benzolsulfonamid, $C_6H_5—SO_2—NH_2$, und dem *p*-Toluolsulfonamid, $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\SO_2—NH_2\end{matrix}$.

Das Benzamid liefert die typische Kurve der Säureanilide und ist beispielsweise etwas stärker abnorm als das Acetanilid. Die beiden Sulfonamide konnten zwar nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden, doch genügen die ausgeführten Bestimmungen, namentlich beim *p*-Toluolsulfonamid, um erkennen zu lassen, dass beide Verbindungen eine viel stärkere kryoskopische Anomalie besitzen, als dies bei den Karbonsäureamiden im allgemeinen der Fall ist.

Fasst man die vorstehenden Ausführungen zusammen, so kommt man zu dem Schluss, dass bei den Säureaniliden dieselben Beziehungen zwischen Konstitution und kryoskopischem Verhalten bestehen, wie sie in den eingangs mitgeteilten Regeln für die Phenole zum Ausdruck kommen, nur dass sich kleine Modifikationen bemerkbar machen. Gemeinsam ist beiden Körpergruppen, dass ihre Anomalie durch orthoständige Substituenten abgeschwächt oder aufgehoben wird. Auch das Stärkeverhältnis der einzelnen Substituenten ist in beiden Fällen im wesentlichen gleich. Den geringsten Einfluss besitzen hier wie dort die Alkyle, dann folgen nach oben die Halogene, und weiter die Alkoxylgruppe. Mit der dann folgenden Nitrogruppe beginnt die Reihe der starken Substituenten. Cyan- und Karboxylderivate von Säureaniliden sind noch nicht geprüft worden. Obenan steht in beiden Körperklassen die Aldehydgruppe mit dem stärksten kryoskopischen Einfluss. Auch das Überwiegen des Orthosubstituenten gegenüber dem Meta- und Parasubstituenten ist eine gemeinsame Eigentümlichkeit.

Als Abweichung ist zu verzeichnen, dass der Unterschied zwischen Meta- und Paraderivaten bei den Säureaniliden verwischt zu sein scheint. Bei den Phenolen sind fast immer die Parasubstitutionsprodukte stärker abnorm als die Metaderivate, bei den Säureaniliden ist dies manchmal, jedoch durchaus nicht immer der Fall.

Etwas stärker tritt der Unterschied in der Wirkung der Meta- und Parasubstituenten zu Tage. Während bei Phenolen bereits eine Nitrogruppe in Meta- oder Parastellung die Anomalie der Stammsubstanz erheblich steigert, vermag sie bei den Säureaniliden diesen Einfluss nicht auszuüben. Eine wesentliche Verstärkung der Anomalie ist hier bis jetzt nur nach dem Eintritt des kräftigsten Substituenten, der Aldehydgruppe, beobachtet worden.

Beide Abweichungen hängen vielleicht mit der Thatsache zusammen, dass das Phenol und seine Homologen verhältnismässig sehr schwach, die Säureanilide dagegen stark kryoskopisch abnorm sind. Daher können bei jenen schon schwächere Gruppen eine Steigerung der Anomalie hervorrufen, die bei diesen erst durch stärkere Mittel erzielt wird, und ebenso können sich im ersteren Falle Unterschiede in der Stellung leichter geltend machen als im anderen.

Schluss.

Der Nachweis, dass die bei den Phenolen festgestellten kryoskopischen Gesetzmässigkeiten auch für die Säureanilide gültig sind, bildet das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit. Vielleicht wird es gelingen,

die besprochenen Regeln noch zu verallgemeinern und auf andere Körpergruppen auszudehnen, was für die Erkenntnis des Grundes all dieser Anomalien von Wert sein würde.

Auf die spezielle Frage nach der Konstitution der Säureamide geben indessen die neuen Versuche ebenso wenig wie die früheren eine unzweideutige Antwort, denn es bleibt die Möglichkeit bestehen, dass die vorhandenen kryoskopischen Anomalien nicht durch eine Hydroxylgruppe, sondern durch eine Imidogruppe hervorgerufen werden. Auch eine an negative Reste gebundene Amidogruppe, deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzbar sind, könnte die gleiche Wirkung ausüben. Gewisse Beobachtungen sprechen für diese Annahme, doch müssen die Untersuchungen erst systematisch auf bestimmte Gruppen von Amido- und Imidokörpern ausgedehnt werden, um ein sicheres Urteil zu ermöglichen.

Von besonderem Wert für die vorliegende Streitfrage dürfte meines Erachtens, soweit kryoskopische Untersuchungen in Frage kommen, eine vergleichende kryoskopische Prüfung von substituierten Thiophenolen und Thioamiden sein, die alsbald in Angriff genommen werden soll.

Ob dann ein entscheidendes Urteil möglich sein wird, ist freilich recht zweifelhaft, denn je mehr man in die Beziehungen zwischen Konstitution und kryoskopischem Verhalten organischer Verbindungen eindringt, desto deutlicher ergiebt sich zwar die Abhängigkeit des letzteren von der ersteren, desto komplizierter werden aber auch die Verhältnisse, und desto schwieriger wird es aus den beobachteten Erscheinungen sichere Schlüsse zu ziehen, so lange man nicht den Einfluss aller Faktoren genau kennt. Vorläufig scheint mir, wenn ich mit einem bedingten Urteil schliessen darf, die Gesamtheit der kryoskopischen Erfahrungen eher gegen als für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in den Säureaniliden zu sprechen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Ueber die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen des Kadmium in wässerigen Lösungen von der Temperatur.

Von

Victor Gordon.

Die Messungen der Gesamtwärme und der Stromwärme des Elementes: $Cd, CdSO_4aq \parallel CuSO_4aq, Cu$ welche Jahn[1]) bei 0°, Braun und Thomsen bei 15—20° ausgeführt haben, liessen eine Änderung der elektromotorischen Kraft dieses Elementes mit der Temperatur erkennen, der eine vollkommen proportionale Änderung der chemischen Wärme parallel läuft. Da die elektromotorische Kraft des Elementes mit steigender Temperatur steigt, so müsste man im Sinne der Theorie von Nernst auf eine mit steigender Temperatur abnehmende Konzentration der Kadmiumionen in der Lösung des Sulfates schliessen. Der Gedanke lag nahe, diese Verminderung der Konzentration der Kadmiumionen den merkwürdigen Molekularaggregaten zuzuschreiben, welche Hittorf in den Lösungen der Kadmiumhalogenverbindungen nachgewiesen hat, und deren Existenz auch in den Lösungen des Sulfates Wershoven[2]) durch die abnorme Leitfähigkeit dieses Salzes sehr wahrscheinlich gemacht hat. Es war von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich diese Änderung der Konzentration der Molekularaggregate in der Änderung der Überführungszahlen des Kadmium in den konzentrierten Lösungen seiner Salze wiederspiegeln werde. Wenn man, wie oben auseinandergesetzt wurde, annimmt, dass bei höherer Temperatur in konzentrierten Lösungen von Kadmiumsalzen die Menge der Molekularaggregate grösser sei, als bei niederen Temperaturen, so müssen die Überführungszahlen des Kadmium in diesen Lösungen bei höherer Temperatur einen geringeren, oder denselben Wert haben, wie bei niederer Temperatur, jedenfalls aber keinen grösseren. Um dies experimentell zu prüfen, habe ich auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Jahn vorliegende Untersuchung ausgeführt.

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 412 (1895). [2]) Diese Zeitschr. **5**, 481 (1890).

Für die Bestimmung der Überführungszahlen wurde zunächst der von W. Bein[1]) angegebene Apparat in Aussicht genommen. Der Apparat entsprach aber nicht vollkommen den auf ihn gesetzten Hoffnungen und ich bin daher zu einem anderen, von Dr. Hopfgartner angegebenen übergegangen. Herr Dr. Hopfgartner wird denselben bei seiner demnächst zu erwartenden Veröffentlichung ausführlich beschreiben, ich kann mich daher hier kurz fassen.

Der Apparat ist eine Abänderung des Hittorfschen mit dem beweglichen Glasstopfen und ist sehr ähnlich dem von Lenz angegebenen. Er besteht aus zwei Teilen. Den ersten Teil bildet ein Erlenmeyerscher Kolben mit engem Halse und eingeschliffenem Glasstöpsel. 1 cm vom Boden befindet sich ein weites Ansatzrohr, in das ein anderes, das zur Aufnahme der Anode dient, hineinpasst. Dieses Gefäss dient zur Aufnahme der Anodenflüssigkeit. Der zweite Teil besteht aus einem cylindrischen Gefäss, das nach unten eine Verengung besitzt, die in den Hals des Erlenmeyerschen Kolbens eingeschliffen ist. Das obere Ende dieses Gefässes zweigt sich in ein *U*-Rohr ab. Die tiefste Stelle des *U*-Rohrs besass ein kleines Ansatzrohr mit Hahn zum Ablassen der Kathodenflüssigkeit. Der zweite Schenkel des *U*-Rohrs trägt nach oben zu eine Erweiterung, die zur Aufnahme der Kathode dient. Während des Versuches war im zweiten Gefäss ein frei beweglicher Glasstopfen, mittels dessen man die Flüssigkeiten in den beiden Gefässen voneinander trennen konnte. Als Anode diente ein Kadmiumstab, der an einen Platindraht angelötet war, als Kathode eine Kupferspirale. Bei den ersten Versuchen mit diesem Apparat stellte sich heraus, dass das Kadmium sehr schwammig und in Form von Dendriten sich abschied, die leicht abfielen und zu Mischungen der Flüssigkeitsschichten Anlass gaben, welche die Resultate der Versuche illusorisch machten. Dieser Übelstand wurde auf Rat des Herrn Prof. Dr. Jahn durch Anwendung einer Quecksilberkathode vollständig beseitigt. In der Erweiterung des *U*-Rohrs wurde ein Glasring angebracht, in welchen eine nach unten verjüngte Glasschale hineinpasste. In diese mit Quecksilber gefüllte Schale tauchte die durch ein Glasrohr von der darüber befindlichen Lösung isolierte Kathode. Das abgeschiedene Kadmium löste sich in dem Quecksilber auf und gab zu keinen weiteren Störungen Anlass.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise ausgeführt. Der mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossene Erlenmeyersche

[1]) Wied. Ann. **46** (1892).

Kolben samt der Anode wurde gewogen, dann der Glasstöpsel abgehoben und das cylindrische Gefäss aufgesetzt. Die Glasschale wurde mit Quecksilber und der ganze Apparat mit der Versuchslösung gefüllt, wobei darauf zu achten war, dass im Anodengefäss sich keine Luftblasen bildeten. Der ganze Apparat wurde dann in eine Glocke mit Wasser gebracht, in welcher die Temperatur während des Versuches möglichst konstant gehalten wurde. Vor dem Durchleiten des Stromes wurde der Apparat in der Glocke längere Zeit bei der Versuchstemperatur gehalten, um die sich bildenden Luftbläschen aufsteigen zu lassen, damit während der Elektrolyse keine Mischung der Flüssigkeitsschichten durch die aufsteigenden Bläschen stattfinden konnte. In demselben Stromkreis befand sich ein Silbervoltameter.

Sofort nach Öffnen des Stromes wurde der den Ansatz verschliessende Glasstopfen vorsichtig eingesenkt und dadurch die Anodenflüssigkeit vollständig abgeschlossen. Der Apparat wurde aus dem Bad genommen, mit Fliesspapier sorgfältig abgetrocknet, und die Kathodenflüssigkeit abgelassen. Darauf wurde der Ansatz abgenommen, der Erlenmeyersche Kolben mit seinem Glasstopfen verschlossen und in das Wägezimmer gestellt. Nachdem sich der Kolben abgekühlt hatte, wurde die Flüssigkeit 15—20 Minuten durchgeschüttelt und darauf das Ganze gewogen. Um das Gewicht der Anodenflüssigkeit zu erhalten, hat man das Gewicht des vorher mit der Anode gewogenen Kolbens vermindert, um das Gewicht der von der Anode gelösten Metallmenge abzuziehen. Die so erhaltene Gewichtsmenge ist in den Tabellen unter Rubrik Anodenflüssigkeit verzeichnet.

Probeversuche mit einer 10%igen Kupfersulfatlösung bei Zimmertemperatur liessen den Apparat als vollkommen brauchbar erscheinen. Als Stromquelle stand mir der Maschinenstrom der hiesigen Elektrizitätswerke zur Verfügung. Das Kupfer wurde als Kupfersulfür gewogen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

Ag	die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge.
Cd	bez. *Cu* die ihr äquivalente Kadmium- bezw. Kupfermenge.
U. L.	die in 100 g der ursprünglichen Lösungen enthaltenen Mengen, der jeweiligen Salze, in Grammen ausgedrückt.
N. S.	dasselbe für 100 g der neutralen Schicht.
A. F.	dasselbe für 100 g der Anodenflüssigkeit.
G. A.	Gewicht der Anodenflüssigkeit.
v. d. E. vor n. d. E. nach	der Elektrolyse.
n	die Überführungszahl des Kation.

Zur Erläuterung der Art der Berechnung der Überführungszahlen möge dieselbe für einen Versuch vollständig durchgeführt werden.

Versuche mit $CuSO_4$.

Nr. 1.

Ag	*Cu*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CuSO_4$ in G. A.
0·5008	0·1469	10·057	10·063	10·4926	54·565	5·726

Es enthielten:

54·565 g der Anodenflüssigkeit 5·726 g $CuSO_4$,

mithin führten

54·565 — 5·726 = 48·839 g H_2O nach der Elektrolyse
2·2725 g *Cu*,

während dieselbe Wassermenge in der ursprünglichen Lösung:

2·1675 g *Cu*

führte. Nach Abzug der von der Anode gelösten

0·1469 g *Cu*

ergaben sich als von der genannten Wassermenge in der Anodenflüssigkeit geführte Kupfermenge:

2·1256 g.

Es sind also:

$$2.1675 - 2.1256 = 0.0419 \text{ g } Cu$$

zur Kathode übergeführt worden, und daraus berechnet sich die Überführungszahl des Kupfers zu:

$$n = \frac{0.0419}{0.1469} = 0.285.$$

Nr. 2.

Ag	*Cu*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CuSO_4$ in G. A.
0·7766	0·2279	9·0635	9·0712	9·2978	162·022	15·064

146·958 g H_2O führten v. d. E. 5·8136 g *Cu*
„ „ „ n. d. E. 5·9791 g „

Es sind also:

$$5.8136 - 5.7513 = 0.0623 \text{ g } Cu$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0.0623}{0.2279} = 0.274.$$

Hittorf fand für eine Lösung von angenähert derselben Konzentration (9·47% $CuSO_4$)

$$n = 0{\cdot}288.$$

Der Apparat ist also durch diese beiden Versuche als brauchbar erwiesen.

Bezüglich der bei der Untersuchung der Kadmiumlösungen angewendeten analytischen Methoden ist folgendes zu bemerken. Das Kadmium in den Sulfatlösungen wurde zunächst als Sulfid, bei den späteren Versuchen als Sulfat gewogen.

3 bis 4 g der Lösung wurden in einem Platintiegel auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wurde mittels einer mit dem Platintiegel gewogenen Platingabel fein zerteilt, im Trockenschrank bei 100° getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz vorsichtig geglüht.

Kadmiumbromid und Kadmiumjodid wurden titrimetrisch nach der Volhardschen Methode bestimmt. Es wurde bei jedem Versuch ausser der Anodenflüssigkeit und der ursprünglichen Lösung auch die neutrale Schicht untersucht. Nur bei höherer Temperatur konnte eine geringe Konzentrationsänderung der neutralen Schicht konstatiert werden, die wohl auf eine schwache Verdampfung zurückzuführen ist.

Versuche mit Kadmiumsulfat, verdünntere Lösung.

Bei 8—10°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·0682	0·5556	11·5597	11·5513	11·9470	159·296	19·031

140·265 g H_2O führten v. d. E. 9·8714 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 10·2475 g „

Es sind also:

$$9{\cdot}8714 - 9{\cdot}6919 = 0{\cdot}1795 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt

$$n = \frac{0{\cdot}1795}{0{\cdot}5556} = 0{\cdot}323.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·8688	0·9720	11·4398	11·451	12·072	171·658	20·7225

150·9355 g H_2O führten v. d. E. 10·4985 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 11·1583 g „

Es sind also:

$$10{\cdot}4985 - 10{\cdot}1863 = 0{\cdot}3122\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}3122}{0{\cdot}9720} = 0{\cdot}321.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·1064	0·5755	11·3403	11·3287	11·7205	164·397	19·268

145·129 g H_2O führten v. d. E. 9·9956 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 10·3752 g „

Es sind also:

$$9{\cdot}9956 - 9{\cdot}7998 = 0{\cdot}1958\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}1958}{0{\cdot}5755} = 0{\cdot}340.$$

Bei 40°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·6852	0·8765	11·4142	11·432	12·010	172·095	20·6686

151·4264 g H_2O führten v. d. E. 10·5060 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 11·1292 g „

Es sind also:

$$10{\cdot}5060 - 10{\cdot}2527 = 0{\cdot}2533\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}2533}{0{\cdot}8765} = 0{\cdot}289.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·1737	0·6105	11·4340	11·4550	11·8575	171·73	20·363

151·367 g H_2O führten v. d. E. 10·523 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 10·9646 g „

Es sind also:

$$10{\cdot}5230 - 10{\cdot}3542 = 0{\cdot}1688\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}1688}{0{\cdot}6105} = 0{\cdot}277.$$

Bei 80—82°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
2·0891	1·0866	12·035	12·082	12·6997	193·065	24·5187

168·5463 g H_2O führten v. d. E. 12·4170 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 13·2024 g „

Es sind also:

$$12{\cdot}4170 - 12{\cdot}1158 = 0{\cdot}3012 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}3012}{1{\cdot}0866} = 0{\cdot}277.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·7851	0·9284	12·0350	—	12·5990	192·4990	24·2530

168·246 g H_2O führten v. d. E. 12·3947 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 13·0593 g „

Es sind also:

$$12{\cdot}3947 - 12{\cdot}1309 = 0{\cdot}2638 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}2638}{0{\cdot}9284} = 0{\cdot}284.$$

Konzentriertere Lösung.

Bei 9—10°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·9439	1·0110	34·8610	34·7130	35·3660	194·7170	68·8630

125·8534 g H_2O führten v. d. E. 36·2676 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 37·0804 g „

Es sind also:

$$36{\cdot}2676 - 36{\cdot}0694 = 0{\cdot}1982 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}1982}{1{\cdot}0110} = 0{\cdot}196.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
1·7859	0·9289	34·0393	34·0993	34·4110	245·9049	84·6184

161·2865 g H_2O führten v. d. E. 44·8175 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 45·5637 g „

Es sind also:

$$44{\cdot}8175 - 44{\cdot}6348 = 0{\cdot}1827\ \text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}1827}{0{\cdot}9289} = 0{\cdot}197.$$

Bei 39—40°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
2·6921	1·4002	34·8490	34·8840	35·5410	196·904	69·9817

126·9223 g H_2O führten v. d. E. 36·5562 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 37·6824 g „

Es sind also:

$$36{\cdot}5562 - 36{\cdot}2822 = 0{\cdot}2740\ \text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}2740}{1{\cdot}4002} = 0{\cdot}196.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
2·7621	1·4366	33·6550	33·6804	34·4190	189·1020	65·0870

124·015 g H_2O führten v. d. E. 33·8743 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 35·0470 g „

Es sind also:

$$33{\cdot}8743 - 33{\cdot}6104 = 0{\cdot}2639\ \text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}2639}{1{\cdot}4366} = 0{\cdot}184.$$

Bei 68—70°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
3·3249	1·7293	33·5970	33·7940	34·5735	188·022	65·0060

123·0160 g H_2O führten v. d. E. 33·5970 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 35·0030 g „

Es sind also:

$$33{\cdot}5970 - 33{\cdot}2737 = 0{\cdot}3233\ \text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}3233}{1{\cdot}7293} = 0{\cdot}187.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdSO_4$ in G. A.
3·5040	1·8225	34·0950	34·1620	34·8186	241·085	83·9424

157·1426 g H_2O führten v. d. E. 43·7745 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 45·1998 g „

Es sind also:

$$43{\cdot}7745 - 43{\cdot}3773 = 0{\cdot}3972 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt.

$$n = \frac{0{\cdot}3972}{1{\cdot}8225} = 0{\cdot}218.$$

Im Mittel dieser Messungen beträgt die Überführungszahl des Kadmium in einer Kadmiumsulfatlösung von

11·56%	0·328	bei 8—10°
	0·283	„ 40°
	0·281	„ 79—80°
34·8%	0·197	bei 8—10°
	0·190	„ 39—40°
	0·203	„ 68—70°

Die Überführungszahl des Kadmium in der Lösung seines Sulfates sinkt also beträchtlich mit steigender Konzentration der Lösung. Dasselbe hat Hittorf für das Zink nachgewiesen. Der Einfluss der Temperatur auf die Überführungszahlen ist verschwindend klein.

Versuche mit Kadmiumbromid.

Bei 7—8°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
0·9622	0·5005	29·1586	29·0960	29·5835	179·646	53·146

126·5 g H_2O führten v. d. E. 21·4776 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 21·9220 g „

Es sind also:

$$21{\cdot}4776 - 21{\cdot}4216 = 0{\cdot}0561 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0{\cdot}0561}{0{\cdot}5005} = 0{\cdot}112.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
1·2378	0·6438	29·5986	29·5967	30·1435	181·216	54·625

126·591 g H_2O führten v. d. E. 21·954 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·532 g „

Es sind also:

$$21{\cdot}9540 - 21{\cdot}8882 = 0{\cdot}0658\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0{\cdot}0658}{0{\cdot}6438} = 0{\cdot}102.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
1·3463	0·7002	29·6090	29·6320	30·2080	178·25	53·8460

124·404 g H_2O führten v. d. E. 21·584 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·211 g „

Es sind also:

$$21{\cdot}5840 - 21{\cdot}5108 = 0{\cdot}0732\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0{\cdot}0732}{0{\cdot}7002} = 0{\cdot}104.$$

Bei 39—40°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
1·4612	0·7600	29·3740	29·3745	30·1640	176·944	53·3734

123·5706 g H_2O führten v. d. E. 21·200 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·016 g „

Es sind also:

$$21{\cdot}200 - 21{\cdot}2560 = -0{\cdot}0560\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0{\cdot}0560}{0{\cdot}7600} = -0{\cdot}074.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
1·2512	0·6508	29·3590	29·599	30·0175	177·777	53·364

124·413 g H_2O führten v. d. E. 21·329 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·0122 g „

Es sind also:

$$21{\cdot}3290 - 21{\cdot}3614 = -0{\cdot}0324\,\text{g}\ Cd$$

zur Kathode übergeführt worden:

$$n = -\frac{0{\cdot}0324}{0{\cdot}6508} = -0{\cdot}050.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
1·6919	0·8800	29·5724	29·5655	30·4260	177·254	53·9310

123·323 g H_2O führten v. d. E. 21·360 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·246 g „

Es sind also:

$$21·3600 - 21·3660 = -0·0060 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = -\frac{0·0060}{0·8800} = -0·007.$$

Bei 74—76°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
2·3199	1·2066	29·6010	29·7270	30·7630	175·6886	54·047

121·6416 g H_2O führten v. d. E. 21·098 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·294 g „

Es sind mithin:

$$21·098 - 21·0874 = 0·0106 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0·0106}{1·2066} = +0·009.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
2·4775	1·2886	29·0520	29·3580	30·3115	172·386	52·253

120·133 g H_2O führten v. d. E. 20·2915 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 21·5540 g „

Es sind also:

$$20·2915 - 20·2654 = 0·0261 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0·0261}{1·2886} = 0·020.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	$CdBr_2$ in G. A.
2·2032	1·1459	29·3870	29·5140	30·4318	176·5007	53·712

122·7887 g H_2O führten v. d. E. 21·079 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 22·156 g „

Es sind mithin:

$$21{\cdot}079 - 21{\cdot}0101 = 0{\cdot}0689 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = \frac{0{\cdot}0689}{1{\cdot}1459} = 0{\cdot}060.$$

Im Mittel dieser Messungen beträgt die Überführungszahl des Kadmium in einer 29—29·5% des Bromides enthaltenden Lösung:

0·106 bei 7— 8° C.
— 0·040 bei 39—40°
0·030 bei 74—76°.

Hier tritt also besonders zwischen 8° und 40° eine Änderung der Überführungszahl auf, die man geneigt sein könnte auf eine Vergrösserung der Konzentration der Molekularaggregate mit steigender Temperatur zurückzuführen. Allein die alsbald zu besprechenden Versuche mit einer konzentrierten Lösung von Kadmiumjodid, bei denen sich eine nahezu vollständige Unabhängigkeit der Überführungszahlen von der Temperatur ergeben hat, mahnen zur Vorsicht in derartigen Schlussfolgerungen.

Versuche mit Kadmiumjodid.

Bei 40—41°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	CdJ_2 in G. A.
1·7548	0·9127	35·0325	35·088	36·3091	187·8075	68·191

119·6165 g H_2O führten v. d. E. 19·789 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 20·921 g „

Es sind also:

$$19{\cdot}7890 - 20{\cdot}0083 = -0{\cdot}2193 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = -\frac{0{\cdot}2193}{0{\cdot}9127} = -0.240.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	CdJ_2 in G. A.
1·7330	0·9014	34·9722	35·0030	36·2270	186·157	67·439

118·718 g H_2O führten v. d. E. 19·588 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 20·6902 g „

Es sind mithin:

$$19{\cdot}5880 - 19{\cdot}7889 = -0{\cdot}2009 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = -\frac{0{\cdot}2009}{0{\cdot}9014} = -0{\cdot}223.$$

Bei 73—75°.

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	CdJ_2 in G. A.
2·4218	1·2596	35·5019	35·5575	37·2313	185·894	69·211

116·683 g H_2O führten v. d. E. 19·7045 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 21·2338 g „

Es sind also:

$$19{\cdot}7045 - 19{\cdot}9742 = -0{\cdot}2697 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = -\frac{0{\cdot}2697}{1{\cdot}2596} = -0{\cdot}214.$$

Ag	*Cd*	U. L.	N. S.	A. F.	G. A.	CdJ_2 in G. A.
1·8035	0·9380	35·4855	35·5410	36·8033	186·614	68·68

117·934 g H_2O führten v. d. E. 19·9014 g *Cd*
„ „ „ n. d. E. 21·071 g „

Es sind also:

$$19{\cdot}9014 - 20{\cdot}1330 = -0{\cdot}2316 \text{ g } Cd$$

zur Kathode übergeführt worden.

$$n = -\frac{0{\cdot}2316}{0{\cdot}9380} = -0{\cdot}247.$$

Im Mittel dieser Versuche beträgt die Überführungszahl des Kadmium in einer Jodidlösung von 35—35·5% Salzgehalt:

— 0·232 bei 40—41°,
— 0·231 bei 73—75°.

Hittorf fand bei niederer Temperatur für eine Kadmiumjodidlösung von 35·32% Salzgehalt:

$$n_{Cd} = -0{\cdot}258,$$

so dass also auch diese negative Überführungszahl als von der Temperatur nahezu unabhängig betrachtet werden kann. Eine direkte Bestätigung der eingangs erwähnten Mutmassung, dass die Molekularaggregate in konzentrierteren Kadmiumlösungen in grösserer Konzentration bei höherer Temperatur vorhanden sind, als bei tieferer Temperatur, lässt sich aus den Überführungszahlen jedenfalls nicht gewinnen.

Die Verhältnisse in den Kadmiumlösungen scheinen ausserordentlich verwickelte zu sein.

Wenn die Molekularaggregate bei höheren Temperaturen beständiger sind, als bei tieferen, so müssten sie nach einem bekannten ther-

modynamischen Satz unter Wärmeabsorption aus den einfachen Molekeln entstehen. Die oben erwähnten Versuche von Jahn und Thomsen haben aber für das Kadmiumsulfat eine mit der Temperatur steigende Bildungswärme erkennen lassen. Es walten also hier noch Umstände ob, die der Aufklärung bedürfen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jahn, für die mir während dieser Arbeit gewährte Unterstützung und Anregung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, II. chem. Institut der königl. Universität.

Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Schwingungen. II[1]).

Von

A. de Hemptinne.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Im ersten Teil dieser Arbeit habe ich den Einfluss verschiedener Umstände auf die Zersetzung von Gasen unter der Einwirkung elektrischer Schwingungen untersucht und die Abhängigkeit der Zersetzung von der Helligkeit des Leuchtens festzustellen versucht. Wie ich in der Einleitung hervorhob, bestand der Zweck der ganzen Untersuchung in der Feststellung des Einflusses, den eine Verschiedenheit der Wellenlängen auf die Erscheinungen ausübt. Diese Frage ist speziell Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Methode und Apparate.

Die Untersuchungsmethode beruht auf der Thatsache, dass etwaige Reaktionen erst in dem Moment eine merkliche Geschwindigkeit erlangen, wo die Röhre zu leuchten beginnt. Diese Thatsache wurde bei allen verwendeten Substanzen festgestellt. Nimmt man dies als richtig an, so genügt es, für verschiedene Stoffe und verschiedene Wellenlängen den jedesmaligen Druck zu bestimmen, bei welchem die Röhre zu leuchten anfängt. Die so erhaltenen Zahlen geben dann das gewünschte Vergleichsmaterial. Ich benutzte wieder die im Teil I dieser Arbeit beschriebene Lecher'sche Versuchsanordnung mit dem Unterschiede, dass die Drähte L und L' nicht gerade ausgestreckt, sondern zickzackförmig gebogen und mit Hilfe von Isolierglocken zwischen zwei Holzträgern angebracht waren (Fig. 1). Ich musste diese Anordnung wählen, um genügend lange Drähte zu bekommen. Ich

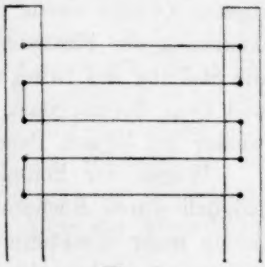


Fig. 1.

[1]) Übersetzt von R. Luther.

hatte zehn geradgespannte Drähte von je 7 m Länge in einem Abstande von je 15 cm, insgesamt also ca. 75 m.

Diese Art der Parallelführung der Drähte ist gewiss bei vielen Untersuchungen wegen der gegenseitigen Induktion der einzelnen Drahtteile nicht statthaft; für die gegenwärtigen Versuche spielt dieser Umstand keine Rolle, weil es mir nur auf bestimmte, unveränderliche Wellenlängen ankam und dieses durch eine am geeigneten Ort angebrachte Brücke leicht zu erreichen ist.

Ich arbeitete nach folgender Methode. Zwischen die Endplatten T und T' wird eine Röhre B gebracht, welche mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung stand, so dass die Röhre stufenweise leer gepumpt werden konnte. Man pumpt die mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre bis auf 35 mm Druck aus und stellt die Funkenstrecke so ein, dass die Röhre bei 35 mm Druck leuchtet, bei 36 mm aber wieder dunkel wird. Zuvor sucht man auf den Drähten LL' die genaue Einstellung für die Brücke, bei welcher die Röhre gut leuchtet. Während einer Reihe von Bestimmungen wird die Brücke nicht verschoben. Durch Anwendung der Brücke erhält man bestimmte, unveränderliche Wellenlängen, da die sekundären Wellen ganz oder fast ganz abgefangen werden. In das Rohr B wird dann das zu untersuchende Gas resp. Dampf gebracht und der Druck schrittweise immer um einen halben Millimeter verringert, bis zum Moment, wo die Röhre zu leuchten anfängt.

Waren diese Bestimmungen für eine Reihe von Stoffen gemacht, so wurde eine neue Serie mit einer anderen Wellenlänge gemacht. Zu diesem Zwecke wurde die Kapazität des primären Kondensators, durch Änderung der Plattenentfernung variiert. Die Länge der Drähte LL', die Stellung der Brücke, die Funkenstrecke wurden ebenfalls verändert, und zwar derart, dass die mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre B wieder bei 35 mm Druck leuchtete und bei 36 mm dunkel blieb.

Wegen der komplizierten Anordnung der Drähte LL' ist es unmöglich durch Rechnung die genaue Wellenlänge zu bestimmen. Für meine mehr orientierenden Versuche schadet übrigens dieser Umstand nichts; von Belang ist die Thatsache, dass die Wellen jedenfalls merklich verschieden lang sind — was aus der verschiedenen Kapazität des Primärkondensators folgt. Ich begnüge mich daher bei jedem Versuch die Dimensionen der Apparate anzugeben. Der Druck, bei dem die Röhre zu leuchten beginnt, kann mit Leichtigkeit auf ca. 1 mm genau bestimmt werden. Die mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus drei, häufig auch fünf Versuchen, die an verschiedenen Tagen gemacht wurden.

Ich gebe nur die Mittelwerte, da die Einzelzahlen kein Interesse beanspruchen dürften.

L ist die gesamte Länge der Drähte L, L',
l der Weg von der Platte des Primärkondensators bis zur Brücke,
d die Entfernung der Platten im primären Kondensator.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	d = 33 mm	d = 25 mm	d = 10 mm	d = 4 mm	d = 2 mm
	L = 525 cm	L = 1925 cm	L = 4200 cm	L = 5700 cm	L = 6900 cm
	l = 180 cm	l = 602 cm	l = 1620 cm	l = 1450 cm	l = 1420 cm
	Druck in mm Quecksilber:				
Allylalkohol	10·5	10·5	11·7	11·7	10·5
Aceton	11·5	13	15·4	11·5	12
Propylaldehyd	11	12·5	13	13·5	12
Methylalkohol	19·5	19	19·5	21	25
Äthylalkohol	16·5	17	17	18·5	20

Von I. bis V. wächst successive die Kapazität des Kondensators und folglich auch die Wellenlänge.

Betrachtet man die erhaltenen Zahlen, so sieht man, dass Allylalkohol wenig empfindlich gegen die Wellenlänge ist. Anders ist es bei Aceton: in der Reihe III. findet sich ein deutlich ausgesprochenes Maximum. Methyl- und Äthylalkohol scheinen dagegen empfindlicher gegen lange Wellen zu sein, da der erstere schon bei 25 mm Druck zu leuchten beginnt. Man darf nicht einwenden, dass das Maximum 15·4 für Aceton im Versuch III. möglicherweise einer Verlängerung der Funkenstrecke zuzuschreiben ist, da ja mit derselben Versuchsanordnung Methyl- und Äthylalkohol nur 19·5 resp. 17 erreichen. Die gleiche Bemerkung gilt auch für V.: die Unterschiede sind also in der That durch die Verschiedenheit an Wellenlängen bedingt. Man könnte ferner einwenden, dass in diesen verschiedenen Systemen die Dämpfung nicht immer die gleiche ist, und dass dieser Umstand am stärksten bei den schwieriger leuchtenden Substanzen wie etwa Aceton von Einfluss ist. Darauf kann man aber antworten, dass das Verhalten des Allylalkohols diesen Einwand widerlegt.

Wie erwähnt, sind die Zahlen Mittelwerte aus fünf Versuchen. Ich hielt es indes nicht für überflüssig die Zahlen auf anderem Wege zu kontrollieren. Zu dem Zwecke ersetzte ich die Endplatten TT' durch grössere: 15×25 cm² und brachte zwischen sie gleichzeitig zwei gleiche Röhren. Im übrigen war die Anordnung wie in III. Nachdem die Brücke in die richtige Lage gestellt war, brachte ich in die eine Röhre Methyl-

alkohol und in die andere Aceton. Ich bestimmte die Drucke, bei denen jede der Röhren eben zu leuchten begann. Denselben Versuch machte ich mit der Anordnung V., wobei ich aber die Funkenstrecke so einstellte, dass das Aceton bei demselben Drucke wie in III'. zu leuchten begann. Die Zahlen sind Mittel aus drei Versuchen.

	III'.	V'.
Aceton	8·5	8·5
Methylalkohol	25	30

Wie man sieht, ist auch hier wieder Methylalkohol empfindlicher gegen lange Wellen.

Ein analoger Vergleich zwischen Aceton und Allylalkohol bestätigt noch mehr die in der ersten Versuchsserie gewonnenen Resultate.

	III'.	V'.
Allylalkohol	8·5	8·5
Aceton	15	11·5

Die Funkenstrecke wurde nach dem Allylalkohol eingestellt. Auf das Aceton wirken die Wellen mittlerer Länge in III'. stärker als auf Allylalkohol.

Die gleichen Resultate erhielt ich durch Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten des Acetons und des Methylalkohols.

T	Aceton		*T*	Methylalkohol	
		III'.			
0	2·5	2·8	0	2·51	3
5	2·65		5	2·65	
10	2·78		10	2·81	
		V'.			
0	2·5	2	0	2·5	3
5	2·61		5	2·67	
10	2·7		10	2·8	

Die Funkenstrecke war so eingestellt, dass in der gleichen Zeit von 10 Minuten die gleiche Menge Methylalkohol zerlegt wurde. Wie man sieht, ist die Anordnung III'. günstiger für die Zerlegung des Acetons als die Anordnung V'., weil bei gleicher Energie die Zersetzung im Verhältnis von 2·8 zu 2 grösser ist.

Versuche mit der Teslaschen Anordnung.

Abgesehen von einigen Abänderungen war die benutzte Anordnung identisch mit der im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen. Die Endplatten TT'' (Fig. 2) waren mit der Funkenstrecke e durch die Spiralen ss' und die zum Teil mit Quecksilber gefüllten Cylinder cc' verbunden.

Durch verschieden tiefes Eintauchen der Spiralen ss' in das Quecksilber kann die Selbstinduktion des Entladungskreises und mithin auch die Natur der Schwingungen variiert werden.

Der Versuch zeigt, dass bei gegebener Länge der Funkenstrecke Allylalkohol, Aceton und Propylaldehyd unabhängig von der Lage der Spiralen ss' stets bei dem gleichen Druck zu leuchten begannen.

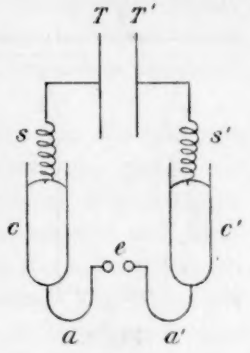


Fig. 2.

Dieses auf den ersten Anblick unerwartete Resultat bestätigt indessen bei näherer Betrachtung die vorhin gezogenen Schlussfolgerungen. Die Selbstinduktion des Entladungskreises ändert sich in der That; es müsste also eigentlich auch die Schwingungsperiode der Entladung sich ändern. Geht man indessen der Erscheinung auf den Grund, so sieht man sofort, dass im Stromkreise Schwingungen von sehr verschiedener Periode gleichzeitig auftreten, denn der Strom kommt von einem Wechselstromgenerator und wird unterwegs noch zweimal transformiert. Es ist ersichtlich, dass zwischen den Platten TT' Schwingungen von sehr verschiedener Periode gleichzeitig stattfinden. Diese Überlegung zeigt aber auch, dass für derartige Versuche nur die Lechersche Anordnung verwendbar ist, weil sie die Sekundärwellen ganz oder wenigstens zum Teil auszuschalten gestattet.

Theoretische Diskussion.

Ehe daran zu denken ist, eine einigermassen vollständige Theorie dieses Erscheinungsgebietes aufzustellen, wäre es notwendig über weit zahlreichere Versuchsdaten und sicherere Methoden zu verfügen. Immerhin kann man die verschiedenen Seiten des Problems — soweit es unsere jetzigen Kenntnisse gestatten — diskutieren.

Nach Arrhenius[1]) wird eine partiell evakuierte Röhre ein Leiter, sobald sie zum Leuchten gebracht wird. Nach E. Wiedemann und H. Ebert[2]) besitzt eine leuchtende Gasröhre eine Reihe ähnlicher Eigenschaften wie ein metallischer Leiter. Ich habe diese Thatsachen noch auf folgende Weise verifiziert. Ich ersetzte einen Teil des einen Drahtes L (Fig. 3) in der Lecherschen Anordnung durch eine zweite

[1]) Wied. Ann. **20**, 18.
[2]) Wied. Ann. **40**.

Röhre T, in welcher ein Vakuum hergestellt werden konnte. An den beiden Enden derselben waren dicke Platindrähte eingeschmolzen, auf den gegenüberliegenden Seiten Zinnblätter aufgeklebt. Durch Drähte, welche von einem Wechselstromgenerator zu der Zinnfolie führten, konnte das Rohr zum Leuchten gebracht werden. Durch eine Whimhurstmaschine liess ich in e Funken überspringen. So lange die Wechselstrommaschine nicht in Thätigkeit war, mit anderen Worten, so lange T dunkel blieb, sprangen in e' keine Funken über. Sobald aber T zum Leuchten gebracht war, erschien in e' ein kontinuierlicher Funkenstrom. Wenn ich die Influenzmaschine anhielt und nur die Wechselstrommaschine gehen liess, so blieb e' vollständig dunkel. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, so lange die Röhre T leuchtet, sie sich wie ein metallischer Leiter verhält.

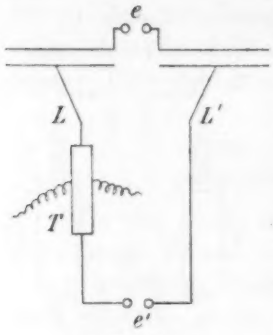


Fig. 3.

Bjerkness[1]) hat die Absorption elektrischer Wellen durch verschiedene Metalle untersucht und gefunden, dass die Absorption durch die Dämpfung erklärt wird und von der galvanischen und magnetischen Leitfähigkeit der Metalle, d. h. von ihrer Fähigkeit elektrische Energie in andere Energiearten umzuwandeln, abhängt. Ebenfalls Bjerkness[2]) fand, dass die Fähigkeit elektrischer Wellen in Metalle einzudringen ausser von den galvanischen und magnetischen Eigenschaften der Metalle auch von der Oscillationsdauer der Schwingungen abhängt: je rascher die Schwingungen erfolgen, um so weniger dringen sie in das Metall ein. Betrachtet man die leuchtenden Röhren als metallische Leiter, so müssen sie, ebenso wie diese, elektrische Wellen absorbieren. Eine Absorption elektrischer Energie ist aber identisch mit einer Transformation in andere Energieformen. Können die absorbierenden Substanzen chemische Veränderungen erleiden, so wird die Absorption von einer Transformation in chemische Energie begleitet sein, und die chemische Wirkung muss folglich ebenso von der Wellenlänge abhängen, wie die Absorption in Metallen.

Diese Hypothese erscheint nach allem, was wir bisher wissen, durchaus plausibel; bevor sie jedoch zu einer wissenschaftlichen Theorie erhoben werden kann, müsste die Abhängigkeit der Absorption in Me-

[1]) Wied. Ann. 47, 68.
[2]) Wied. Ann. 48, 620.

tallen und leuchtenden Gasen von der Wellenlänge weit eingehender untersucht sein.

In letzter Zeit ist wiederholt versucht worden, die optischen Eigenschaften der Körper auf Grund elektro-magnetischer Lichttheorien zu erklären. Speziell Reiff[1]) und Drude[2]) haben sich besonders eingehend mit dieser Frage beschäftigt.

Drude stellt verschiedene Hypothesen über den Bau der Molekeln auf. Er fasst die Elementaratome als Konduktoren auf, welche — Hertzschen Resonatoren ähnlich — Träger elektrischer Schwingungen sein können. Indem er von bekannten Gleichungen ausgeht und darin passende Transformationen vornimmt, gelangt er zu Formeln, welche in genügender Weise sowohl die normale, wie die anomale Dispersion des Lichtes erklären. Das scheint uns zur Annahme zu berechtigen, dass die Molekel sich in der That wie ein System von Resonatoren verhält, in welchen elektrische Schwingungen stattfinden können.

Man darf indessen nicht vergessen, dass solch ein System sehr kleine Dimensionen im Vergleich zu den elektrischen Wellen hat, und dass in demselben Masse seine Schwingungsperiode unvergleichlich kürzer ist als die der elektrischen Schwingungen. Von einer eigentlichen Resonanz kann nicht mehr gut die Rede sein, sobald es sich nicht mehr um Schwingungen von der Grössenordnung der optisch wirksamen handelt. Planck[3]), welcher das Verhalten von Resonatoren untersucht hat, findet, dass die Resonanz von einem Ausdruck

$$a = \frac{3}{16\pi^3} A^3 \cos(\delta' - \delta)$$

abhängt, wo δ und δ' die Schwingungsphasen bedeuten. Das Maximum der Resonanz findet statt, wenn $\delta = \delta'$ ist.

Wie ersichtlich, erlaubt die mathematische Theorie in den Fällen, die mich interessieren, kaum von einer Resonanz zu reden, da die Phasenverschiedenheit zu gross ist. Auf Grund dieser Überlegungen ist es auch schwer zu verstehen, wie die chemische Wirkung von der Wellenlänge abhängen kann.

Diese Auseinandersetzung führt also zum Resultat, dass man besser thut, vorläufig alle — notwendigerweise komplizierten — Hypothesen über die Art der Molekularschwingungen beiseite zu lassen und die ganze Aufmerksamkeit dem Studium und der Interpretation der Absorptionserscheinungen zuzuwenden.

---

[1]) Wied. Ann. **55**, 82. [2]) Physik des Äthers.
[3]) Wied. Ann. **57**, 1.

Diese Anschauung entspricht nicht ganz den Arbeiten und theoretischen Ideen H. Eberts[1]). Ich habe deshalb noch eine Reihe Versuche in demselben Sinne wie Ebert angestellt, in der Hoffnung, dass durch neue Beobachtungen diese Angelegenheit geklärt werden könnte.

Über die Spektren einiger Dämpfe.

H. Ebert hat das Spektrum einiger Dämpfe studiert, welche durch elektrische Schwingungen von definierter Wellenlänge zum Leuchten gebracht waren; er benutzte dazu eine Anordnung, welche in Prinzip die Teslasche ist, und änderte die Dimensionen der Spulen, um verschiedene Wellenlängen zu erhalten.

Nach Ebert variiert das Spektrum einer und derselben Substanz mit der Länge der elektrischen Wellen, die relative Helligkeit der einzelnen Linie ändert sich: bald ist die eine heller, bald die andere; der wesentliche Charakter des Spektrums bleibt aber erhalten.

Ich habe diese Beobachtungen am Aceton, Methylalkohol und den übrigen oben erwähnten Substanzen zu bestätigen versucht; ich benutzte dabei nach wie vor die Lechersche Anordnung, welche stets eine grössere Sicherheit bietet.

Der Spektraluntersuchung stellten sich fast unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten in den Weg, denn die zu untersuchenden Substanzen müssen genügend starken elektrischen Einwirkungen unterworfen werden, damit sie hinreichend hell leuchten, dann zersetzen sich aber die Dämpfe der betreffenden Substanzen in allerhand neue Produkte. Es ist daher fast unmöglich irgend etwas sicheres über die Änderung des Spektrums mit der Wellenlänge auszusagen, wenigstens bei den leicht zersetzlichen Stoffen, die uns speziell interessieren.

Ich bestreite keineswegs die Resultate von Ebert, doch ist zu bemerken, dass er prinzipiell nur die Spektra einfacher Körper, wie Jod, Brom u. s. w. studiert hat. Es ist sogar nach meinen Versuchen — bei denen ich nur die ersten Momente des Leuchtens in Betracht zog — sehr wahrscheinlich, dass die Spektra organischer Substanzen in geringem Masse von der Wellenlänge abhängen. Ich wiederhole jedoch, dass die vielfachen Fehlerquellen mir nicht gestatten, die Erscheinung mit genügender Sicherheit zu beschreiben.

---

[1]) Wied. Ann. **53**, 144.

Über die Luminiszenz einiger Dämpfe.

Besteht eine Beziehung zwischen dem Molekulargewicht der Substanzen und dem Druck, bei welchem ihr Dampf zu leuchten beginnt? Spielt die chemische Konstitution eine grosse Rolle bei dieser Erscheinung?

Sehen wir zu, was uns die Erfahrung lehrt.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen uns, dass die chemische Konstitution jedenfalls einen Einfluss hat, da Substanzen von gleichem Molekulargewicht wie Aceton, Propylaldehyd, Allylalkohol bei verschiedenen Drucken für eine ganz bestimmte Wellenlänge ins Leuchten geraten. Man sieht daraus gleichzeitig, dass man nach Möglichkeit mit solchen Apparaten arbeiten muss, welche sehr verschiedene Wellenlängen hervorbringen. Ich benutzte deshalb hier die bereits beschriebene Teslasche Anordnung.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Molekulargewicht	Druck
Aceton	58	12·5
Allylalkohol	58	12
Propylaldehyd	58	12
Methylalkohol	32	17
Äthylalkohol	46	16·5
Äther	74	13·5
Benzol	78	12
Chloroform	119	9
Isopropyljodid	170	7·5

Ein Blick auf die obige Tabelle zeigt, dass das Molekulargewicht jedenfalls einen recht bedeutenden Einfluss ausübt. Vergleicht man indessen Äther (Molekulargewicht 74) mit Propylalkohol (Molekulargewicht 58), so sieht man, dass das viel grössere Molekulargewicht den Äther nicht hindert leichter ins Leuchten zu geraten, dasselbe gilt für Benzol und Propylalkohol. Bei Methyl- und Äthylalkohol, deren Molekulargewicht um 14 differiert, beträgt der Druckunterschied nur 0·5, bei Äther und Benzol beträgt der Unterschied des Molekulargewichts 4, der der Drucke 1·5, was vielleicht der besonderen Struktur des Benzols zuzuschreiben ist.

Vergleichen wir noch einige andere Gase:

	Molekulargewicht	Druck
Schwefelkohlenstoff	76	28
Chlorwasserstoff	36·5	22
Jodwasserstoff	128	17

Auch bei dem Chlorwasserstoff, der ein kaum halb so grosses Molekulargewicht wie der Schwefelkohlenstoff hat, überwiegt der Einfluss der Konstitution, da er schwerer als letzterer ins Leuchten gerät. Die Dissociationstemperatur des Jodwasserstoffs ist weit niedriger als die des Chlorwasserstoffs. Trotzdem ist ersteres Gas schwerer zum Leuchten zu bringen. Daraus geht hervor, dass der Druck, bei dem ein Gasrohr zu leuchten beginnt, kein Mass für die Stabilität der betreffenden Molekel ist. Zudem ist das Leuchten eines Rohrs, welches ein zersetzbares Gas enthält, nicht einmal ein sicheres Zeichen dafür, dass der Inhalt sich in der That zersetzt. Für gewöhnlich tritt letzteres allerdings ein, wie ich es zur Kontrolle bei sämtlichen benutzten organischen Substanzen festgestellt habe; in einigen Fällen jedoch, wie z. B. bei dem Chlorwasserstoff, tritt bei Anwendung sehr schwacher Entladungen auch nach sehr langer Zeit keine merkliche Zersetzung ein, in anderen, wie z. B. beim Allylalkohol, tritt bei allen schwachen Entladungen Kontraktion ein: die Substanz polymerisiert sich; erhöht man die Intensität der Entladungen ein wenig, so tritt Zersetzung ein. Es ist daher in jedem einzelnen Fall notwendig, sich von dem thatsächlichen Eintreten einer Zersetzung zu überzeugen.

Einfluss der Wärme und eines Magnetfeldes.

Richtet man den Versuch so ein, dass das Gasrohr durch einen Luftstrom bedeutend erwärmt werden kann, so bemerkt man, dass die Temperatur einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Druck, bei dem ein Gas zu leuchten beginnt, hat. Es wäre von Interesse zu untersuchen, wie der Druck sich als Funktion der Temperatur ändert, und ob diese Funktion für alle Gase dieselbe ist. Ich will das in nächster Zeit näher untersuchen.

Ich brachte das Gasrohr auch in ein sehr starkes Magnetfeld, konnte jedoch bisher keinen Einfluss konstatieren.

Gent, Januar 1897.

Ueber die Verteilung des Stromes auf mehrere Ionen in einer Lösung.

Von

Ed. v. Stackelberg.

Veranlasst durch einen Hinweis Prof. Ostwalds untersuchte ich vor einigen Jahren die Frage, inwieweit die veränderten Anschauungen über den Zustand der Elektrolyte in Lösungen die Gültigkeit eines von Hittorf ausgesprochenen Satzes über die Verteilung des Stromes auf zwei elektrolytische Leiter zweifelhaft machen könnten. Hittorf[1]) hatte vorausgesetzt, dass jedes Salz einen der Leitfähigkeit proportionalen Anteil des Stromes fortführe, und an seinen Bestimmungen der Überführungsverhältnisse einer Lösung von Chlorkalium und Jodkalium diese Ansicht bestätigt gefunden. Damit war der fundamentale Beweis, dass der Strom nicht vorwiegend die „schwächer gebundenen" Ionen des Jodkaliums zu seiner Leitung benutzt, sichergestellt.

In diesem klassischen Beispiel haben nun sämtliche Ionen gerade die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit, und es wäre denkbar, dass dadurch nur zufällig die Verteilung des Stromes mit dem Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ — oder für grössere Verdünnungen $\frac{u+v_1}{u+v_2}$ — gegeben war, dass im allgemeinen aber die einzelnen Ionengeschwindigkeiten, die ja im Gemisch voneinander unabhängig ihre Werte beibehalten, als das bei Erscheinung massgebende angesehen werden müssen. Im beobachteten Falle war, wie gesagt, $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ wie auch $\frac{v_1}{v_2} = 1$.

Mit einer eben erschienenen Arbeit A. Schraders[2]) wird nun das in der letzten Zeit etwas verlassene Gebiet der Überführungszahlen wieder betreten. Dem Verf. gelingt es zu zeigen, dass gerade in der Richtung noch manche Aufklärung über den Zustand einer Mischung gelöster Salze zu finden ist. Da der Autor zu der theoretischen Frage über einen etwaigen Unterschied zwischen der Auffassung Hittorfs

[1]) Pogg. Ann. **98**, 16 u. **103**, 46—52 citiert nach Ostwalds Klassikern Nr. 21, Seite 46. 75.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 498. Inaug.-Dissert. Berlin 1897.

und den Konsequenzen der Theorie der elektrolytischen Dissociation nicht Stellung genommen hat, so sei es mir gestattet auf diesen Gegenstand zurückzukommen, wobei ich vorausschicken möchte, dass die von Herrn Schrader aus der Hittorfschen Annahme abgeleiteten Gleichungen und Schlussfolgerungen für die Fälle, auf die sie angewandt worden sind, keiner Abänderung bedürfen.

Befinden sich in einer Lösung N_a N_b . . g-Äquiv. freier Kationen und N_m N_n . . . verschiedener Anionen, so müssen natürlich die Summen der einen und der anderen einander gleich sein. Zu den aufgelösten Gesamtmengen der einzelnen Ionen, die wiederum zwei gleiche Summeu bilden $\mathfrak{N}_a + \mathfrak{N}_b + \ldots = \mathfrak{N}_m + \mathfrak{N}_n + \ldots$, stehen die ersteren in bestimmten durch die Gleichungen der Dissociationsisothermen geregelten Verhältnissen, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht. Es genügt nur zu bemerken, dass (z. B. bei der Auflösung zweier Salze mit 4 Ionen) die Zahlen der g-Äquiv. $\mathfrak{N}$ untereinander paarweise gleich werden können, dass aber für die g-Äquiv. der freien Ionen N dieses im allgemeinen nicht der Fall zu sein braucht. Es ist nur immer:

$$N_a + N_b \ldots = N_m + N_n + \ldots$$

Sind ferner $u_a \quad u_b \ldots \quad u_m \quad u_n \quad \ldots$

die zugehörigen Beweglichkeiten, so besteht noch die Beziehung für die Gesamtleitfähigkeit des Gemisches:

$$\lambda = \sum (N_a u_a + \ldots N_m u_m + \ldots)$$

Zur Bestimmung der Konzentrationsänderungen an den Elektroden und der entsprechenden Fortführung des Stromes lassen sich in diesem allgemeinen Fall nicht die Einzelleitfähigkeiten und Überführungszahlen der aufgelösten Salze heranziehen, da man, um die Ausdrücke $\lambda_1 = u_1 + v_1$, $n_1 = \dfrac{u_1}{u_1 + v_1}$ zu bilden, willkürlich ein bestimmtes Kation mit einem Anion zusammenbringen müsste. Es ist aber zunächst offenbar, dass die zur Kathode gewanderte Menge ΔN_a der Kationen, deren Menge N_a ist, dieser Zahl und der Geschwindigkeit u_a proportional sein muss: $\Delta N_a = C_a \cdot N_a \cdot u_a$ ebenso $\Delta N_m = C_m N_m u_m$

$\Delta N_b = C_b \cdot N_b \cdot u_b \qquad \Delta N_n = C_n N_n u_n$

Vergegenwärtigen wir uns, dass bei der Elektrolyse eines Salzes — an der Kathode z. B. — eine Elektrizitätsmenge E abgegeben und E g-Äquiv. des Metalles abgesetzt werden, indem erstens $\Delta N_1 = E \dfrac{u}{u+v}$ g-Äquiv. durch die Wanderung der Kationen hinzugekommen und ferner $\Delta N_2 = E \dfrac{v}{u+v}$ Kationen von den an der Kathode vorhandenen ent-

sprechend den fortgeführten Anionen zur Ausscheidung gelangen, so dass

$$\Delta N_1 + \Delta N_2 = E.$$

Dieselbe Beziehung muss aber auch für beliebig viele, den Strom gleichzeitig leitende Ionen erfüllt sein:

$$\Delta N_a + \Delta N_b + \ldots \Delta N_m + \Delta N_n = E. \qquad (1)$$

Da die Geschwindigkeiten der Ionen — in nicht zu konzentrierten Lösungen wenigstens — voneinander unabhängig sein müssen, so ist ferner die Annahme gestattet, dass die Verhältnisse der ΔN untereinander nur von den Mengen N und den Geschwindigkeiten u bestimmt werden, dass also die Proportionalitätskonstanten in den Gleichungen für ΔN untereinander gleich sind: $C = C_a = C_b = C_n \ldots$

Also ist nach (1)

$$C(N_a u_a + N_b u_b + \ldots N_m u_m) = E$$

oder

$$C = \frac{E}{\Sigma(N_a u_a + \cdots N_m u_m + \cdots)}.$$

Somit haben wir:

$$\Delta N_a = E\frac{N_a u_a}{\Sigma N u} \qquad \Delta N_b = E\frac{N_b u_b}{\Sigma N u} \qquad (2)$$

als Ausdruck für die von der Elektrizitätsmenge E in Bewegung gesetzten einzelnen Ionenmengen und gleichzeitig für die Anteile der einzelnen Ionen an der Beförderung derselben Elektrizitätsmenge.

In einer orientierenden Untersuchung[1]) habe ich mich davon überzeugen können, dass die Bestimmungen der übergeführten Mengen ΔN in Betracht kommen können, wenn es sich darum handelt nachzuweisen, welches die selbstständigen Ionisationsprodukte in einer gegebenen Lösung sind (z. B. Jod in Jodkaliumlösung, Wasserglas in Wasser).

In allen Fällen, wo zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion gegeben sind, lassen sich die übergeführten Mengen auch mit Hilfe der Hittorfschen Vorstellung ableiten, die der Verzweigung eines Stromes auf zwei parallel geschalteten Drähten völlig analog gedacht ist. Hierher gehören auch die von Herrn Schrader behandelten Kombinationen. Man kann nämlich, da die Menge des gemeinsamen Ions der Summe der beiden anderen äquivalent sein muss: $N = N_1' + N_2'$, die Zahl N immer in zwei Teile zerlegt denken, N_1 und N_2, die beziehungsweise den

[1]) Eingereicht im Manuskript an die physik.-math. Fakultät der Universität Dorpat.

Mengen der beiden verschiedenen Ionen gleich sind, und die Vorstellung von zwei Leitfähigkeiten $\lambda_1 = N_1(u_1 + v)$, $\lambda_2 = N_2(u_2 + v)$ der weiteren Rechnung zu Grunde legen. Denken wir uns die zu befördernde Elektrizitätsmenge E nach Massgabe dieser Leitfähigkeiten auf die beiden Elektrolyte verteilt,

$$E_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \cdot E, \quad E_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \cdot E,$$

so haben wir mit Benutzung der Überführungszahl $n_1 = \frac{u_1}{u_1 + v}$ für die übergeführte Menge

$$\Delta N_1 = n_1 \cdot E_1 = \frac{u_1}{u_1 + v} \cdot \frac{N_1(u_1 + v)}{\lambda_1 + \lambda_2},$$

oder, wie oben,

$$\Delta N_1 = \frac{N_1 u_1}{\Sigma N u},$$

eine Formel, die vielleicht auch anwendbar ist, um bei bekannter Geschwindigkeit u, aus der Messung von ΔN und $\lambda = \Sigma N u$ die Zahl der freien Ionen N_1 zu finden.

Die dauernden Aenderungen und die Thermodynamik. III.

Von

P. Duhem [1]).

Allgemeine Theorie der dauernden Änderungen.

Einleitung.

In der Abhandlung I habe ich[2]) die Grundlagen einer neuen Theorie aufgestellt, welche von den dauernden Änderungen Rechenschaft zu geben vermag. Wir haben die Systeme untersucht, welche durch ihre absolute Temperatur T und eine andere normale Veränderliche x bestimmt werden. War X die äussere Bedingung, welche der Veränderlichen x entsprach, so entwickelten wir unsere Theorie unter der Voraussetzung, dass die absolute Temperatur konstant gehalten wurde und nur die Grössen x und X Veränderungen erfuhren. Die Gesetze der so definierten isothermen dauernden Änderungen lieferten uns an anderer Stelle[3]) die Erklärung für die magnetische Hysteresis, durch deren Untersuchung ich auf meine Grundannahmen gekommen war, und ebenso für die elastischen Nachwirkungen bei Zug, Biegung und Torsion. Dabei wurde dargethan, wie die Änderungen der Temperatur bei konstanter äusserer Bedingung ähnliche dauernde Änderungen hervorbringen können, wie sie bei konstanter Temperatur durch Änderung der äusseren Bedingung entstanden. Ich konnte insbesondere zeigen, dass die Erscheinungen des Härtens sich leicht durch derartige Betrachtungen erklären lassen.

Besonders mit dem zweiten Falle, nämlich mit den dauernden Änderungen, welche durch Temperaturveränderungen in einem Systeme bei konstanter äusserer Bedingung auftreten, hat sich[4]) meine Abhandlung II

[1]) Eingesandt vom Verf. aus den Mém. de l'Acad. de Belgique LIV. Übersetzt von G. Bredig.

[2]) P. Duhem, Diese Zeitschr. **22**, 545.

[3]) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis* (Mémoires de l'Acad. Belgique LIV.).

[4]) Diese Zeitschr. **23**, 193.

beschäftigt. Nach Aufstellung der theoretischen Grundsätze, die bei solchen Änderungen giltig sind, habe ich dieselben zur vollständigen Darstellung eines wichtigen Einzelfalles verwandt. Ich konnte nämlich zeigen, dass meine Theorie bis in die kleinsten Einzelheiten mit den zahlreichen experimentellen Belegen übereinstimmt, die D. Gernez im Laufe seiner ausgedehnten und sorgfältigen Untersuchung über die Umwandlungen des Schwefels gesammelt hat.

Die Prüfung der beiden soeben erwähnten Einzelfälle hat die physikalische Tragweite der neuen Theorie gezeigt. Es scheint mir daher an der Zeit zu sein, dieselbe von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus zu behandeln, nämlich Systeme zu untersuchen, deren Zustand nicht nur durch die absolute Temperatur, sondern durch eine beliebige Anzahl von normalen Veränderlichen bestimmt ist, ferner die Gesetze der dauernden Änderungen zu entwickeln, welche in solchen Systemen durch die gleichzeitigen Veränderungen der Temperatur und der äusseren Bedingungen entstehen, sowie dadurch die Theorie der dauernden Änderungen mit meiner früher[1]) gegebenen allgemeinen Darstellung der thermodynamischen Grundsätze zu verknüpfen.

§ 1. Ausführbare, umkehrbare und nicht umkehrbare Änderungen. Rein virtuelle Änderungen.

Wir nehmen ein System mit zwei Gleichgewichtszuständen 0 und 1. Es kann vorkommen, dass eine reelle Änderung, welche stetig[2]) veränderlich ist und das System aus dem Zustand 0 in den Zustand 1 bringt, zur Grenze eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen des Systems hat. Diese Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen wird man im allgemeinen nicht als eine reelle Änderung auffassen können, wiewohl sie es in gewissen Einzelfällen[3]) sein kann. Eine solche Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen, die zwar an sich im allgemeinen keine reelle Änderung ist, wohl aber die Grenze einer stetig veränderlichen reellen Änderung bildet, wollen wir eine „ausführbare Änderung“ nennen. Doch müssen wir uns wohl hüten, diese Benennung buchstäblich aufzufassen, wir müssen sie vielmehr einfach nur als Namen betrachten.

---

[1]) Commentaire aux principes de la thermodynamique I. II. III.: Journal de Mathématiques pures et appliquées (4) **8**, 269; **9**, 293; **10**, 207.

[2]) Für die Definition einer solchen Änderung vergl. Comment. aux. princ. de la thermod. II. Journ. de Mathém. **9**, 305.

[3]) a. a. O. **9**, 302.

Bildet eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen keine ausführbare Änderung, so wollen wir sie eine rein virtuelle Änderung nennen.

Die ausführbaren Änderungen zerfallen in umkehrbare und nichtumkehrbare.

Eine ausführbare Änderung, die das System vom Zustande 0 in den Zustand 1 überführt, soll umkehrbar heissen, wenn dieselbe Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen, aber im umgekehrten Sinne, von Zustand 1 nach Zustand 0 hin noch ausführbar ist, das heisst, wenn es eine wirkliche stetig veränderliche Umwandlung des Gleichgewichtszustandes 1 in den Gleichgewichtszustand 2 giebt, welche zur Grenze die neue Reihenfolge der Gleichgewichtszustände hat. Diese Definition deckt sich mit der von mir an andere Stelle[1]) gegebenen.

Bildet die betrachtete Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen, vom Zustand 0 nach dem Zustand 1 hin durchlaufen, eine ausführbare Änderung, dagegen, im entgegengesetzten Sinne durchlaufen, eine rein virtuelle Änderung, so nennt man sie irreversibel oder nicht umkehrbar. Der Sinn einer solchen Änderung ist der, welcher vom Zustand 0 nach dem Zustand 1 geht.

Im Beginn des zweiten Teiles meines „Commentaire aux principes de la thermodynamique" habe ich folgende **Grundhypothese** gemacht:

Es giebt Systeme, bei welchen jede reelle oder virtuelle Änderung, die eine stetige Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen bildet, eine umkehrbare Änderung ist.

Ich fügte hinzu:

Nur die Systeme, welche diese Eigenschaft besitzen, wollen wir untersuchen.

Die in den beiden letzten Teilen meines Commentaire aufgestellten Sätze sind also nur auf solche Systeme anwendbar.

Wir wollen hier zunächst an einige dieser Sätze erinnern:

Es seien $\alpha, \beta, \ldots, \nu$, die normalen Veränderlichen[2]), welche zusammen mit der absoluten Temperatur T den Zustand des Systems bestimmen. Es seien $A, B, \ldots, N$ die äusseren Bedingungen, welche den Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ entsprechen. Die äussere Arbeit einer reellen oder virtuellen elementaren Änderung

$$\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\nu, \delta T,$$

[1]) a. a. O.: Journ. de Mathém. **9**, 307.

[2]) a. a. O.: III. Chap. I, Nr. 3: Journ. de Mathém. **10**, 218. Diese Zeitschr. **22**, 545.

des Systemes hat den Ausdruck

$$d\mathfrak{T}_e = A\,\delta\alpha + B\,\delta\beta + \cdots + N\,\delta\nu. \tag{1}$$

Das System hat ein inneres thermodynamisches Potential

$$\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T),$$

welches eine eindeutige und stetige Funktion der Variablen

$$\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, \text{ ist.}$$

Die innere Energie $U(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T)$ ist an diese Funktion gebunden durch die Beziehung:

$$E\,U(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T) = \mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T) - T\frac{\partial}{\partial T}\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T). \tag{2}$$

Damit das System im Gleichgewicht sei, ist es notwendig und zureichend, dass seine Temperatur gleich der seiner Umgebung ist und dass man hat

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{\partial}{\partial\alpha}\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \\ B &= \frac{\partial}{\partial\beta}\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial}{\partial\nu}\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dies sind die Gleichgewichtsgleichungen des Systems.

§ 2. Grundhypothese, auf welcher die Theorie der dauernden Änderungen beruht.

Nach Aufstellung der im vorstehenden Paragraphen wiedergegebenen Grundhypothese im Teile II meines Commentaire fügte ich dort[1]) hinzu:

„Man muss sich wohl hüten, zu glauben, dass nur solche Systeme in der Natur vorkommen. Das Gegenteil ist sogar leicht zu beweisen, denn die Kreisprozesse der magnetischen Hysteresis sind zum Beispiel nichtumkehrbare Änderungen, obwohl sie stetige Reihenfolgen von Gleichgewichtszuständen bilden."

Durch Aufstellung der genannten Hypothese haben wir also eine zu enge Thermodynamik abgegrenzt und eine zu spezielle Darstellung gegeben, von der besonders alle diejenigen Systeme ausgeschlossen wurden, welche dauernder Änderungen fähig sind. Wir müssen nun eine erweiterte und umfassendere Thermodynamik bilden, welche die

[1]) Commentaire aux principes de la thermodynamique. Journ. de Mathém. **9**, 307.

die im vorstehenden dargelegte klassische Thermodynamik zwar als Spezialfall miteinschliesst aber ausserdem auch noch die Gesetze der Systeme mit dauernden Änderungen darzustellen vermag.

In einer solchen Thermodynamik müssen wir alles dasjenige beibehalten, was in der alten Thermodynamik unabhängig von der besprochenen Hypothese aufgestellt worden ist. Solche Dinge sind zum Beispiel die Folgerungen aus dem Prinzipe von der Erhaltung der Energie, welche ich im ersten Teile meines Commentaire entwickelt habe, sowie ferner in gleicher Weise die Definition der normalen Veränderlichen. Wir müssen dagegen alles das verwerfen, durch dessen Darlegung die fragliche Hypothese miteingeschlossen wird. Solche Dinge sind zum Beispiel alle Folgerungen aus dem Prinzipe von Carnot und Clausius. Nehmen wir dennoch eine dieser Folgerungen wieder auf, so müssen wir das in Form einer neuen Hypothese machen.

Unter diesen einleitenden Voraussetzungen sei hier nun folgende **Grundhypothese** aufgestellt, die im allgemeinen mit der in § 1 erwähnten unvereinbar ist und auf welcher meine ganze Theorie der dauernden Änderungen fussen soll:

Grundhypothese: — Wenn die normalen Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu$, welche zugleich mit der absoluten Temperatur T den Zustand des Systems bestimmen, **passend gewählt worden sind,** so giebt es eine eindeutige und stetige Funktion der Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$,

$$\mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T),$$

welche folgende Eigenschaften besitzt:

A. Die innere Energie U des Systems ist an die Funktion $\mathfrak{f}$ durch die Gleichung

$$EU = \mathfrak{f} - T\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial T} \tag{2}$$

gebunden.

B. Damit das System im Gleichgewicht sei, ist es notwendig:
1. dass seine Temperatur gleich der seiner Umgebung ist;
2. dass man hat

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mu}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \nu}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Bedingungen sind aber nicht hinreichend.

C. Gegeben sei eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen des Systems, welche man in einem gewissen Sinne durchläuft.

Es seien $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$
und $\alpha + d\alpha, \beta + d\beta, \ldots, \lambda + d\lambda, \mu + d\mu, \ldots, \nu + d\nu, T + dT$
zwei aufeinanderfolgende und unendlich nahe Zustände dieser Reihe, und zwar soll in dem betrachteten Sinne der zweite Zustand **nach** dem ersten kommen.

Es seien $A, B, \ldots, L, M, \ldots, N$
die Werte der äusseren Bedingungen im ersten Zustand und
$A + dA, B + dB, \ldots, L + dL, M + dM, \ldots, N + dN$
die Werte derselben Bedingungen im zweiten Zustand.

Damit die zu untersuchende Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen, in dem betrachteten Sinne durchlaufen, eine ausführbare Änderung sei, ist es notwendig und hinreichend:

1. dass die Gleichungen (3) in jedem Zustande dieser Reihe erfüllt sind,

2. dass man für jedes Element dieser Zustandsreihe hat

$$\left.\begin{aligned}
dA &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial \beta} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T} dT \\
&\quad + g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\alpha|, \\
dB &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial T} dT \\
&\quad + g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\beta|, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
dL &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \beta} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial T} dT \\
&\quad + g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\lambda|,
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo $g_\alpha, g_\beta, \ldots, g_\lambda$ stetige und eindeutige Funktionen der Veränderlichen

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, L, M, \ldots, N$$

sind und $|d\alpha|, |d\beta|, \ldots, |d\lambda|$
die absoluten Werte von $d\alpha, d\beta, \ldots, d\lambda$ bedeuten.

Die Gleichungen (4) würden beim Differentieren Gleichungen von der Form der Gleichungen (5) geben, in denen aber die zu $g_\alpha, g_\beta, \ldots, g_\lambda$ analogen Funktionen $g_\mu, \ldots, g_\nu$ identisch gleich Null wären. Die Variablen $\mu, \ldots, \nu$ können also als Veränderliche betrachtet werden, welche zwar den Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ analog sind, jedoch sind für sie die Funktionen $g_\mu, \ldots, g_\nu$ beständig gleich Null.

Offenbar schliesst die neue Hypothese die zu enge Hypothese des § 1 als äussersten Spezialfall mit in sich ein, so dass die aus der neuen Hypothese abgeleitete Theorie die alte Thermodynamik mit enthalten wird. Die neue Hypothese giebt die alte Hypothese wieder

unter der Voraussetzung, dass keine der das System bestimmenden Variablen zu der Gruppe $\alpha, \ldots, \lambda$ gehört, sondern dass sie alle der Gruppe $\mu, \ldots, \nu$ angehören. In diesem Falle wollen wir uns nun thatsächlich eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen in beliebigem Sinne durchlaufen denken. Nach B. werden in jedem Zustande dieser Reihe die Gleichungen (4) erfüllt sein. Daher wird nach C., weil keine Veränderliche der Gruppe $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ vorhanden ist, diese Reihenfolge eine ausführbare sein. Jede Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen bildet also eine ausführbare Änderung und zwar auch dann noch, wenn man sie in beliebiger Richtung durchlaufen denkt; sie bildet also auch eine umkehrbare Änderung.

Wenn nun zwar in diesem besonderen Falle die neue Hypothese auch die alte wiedergiebt, so ist sie doch im allgemeinen nicht mit ihr vereinbar.

Wir wollen thatsächlich annehmen, dass unter den normalen Veränderlichen, welche das System bestimmen, Variable der Gruppe $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ vorhanden sind, für welche die Funktionen $g_\alpha, g_\beta, \ldots, g_\lambda$ nicht identisch gleich Null sind. Wir denken uns eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen und setzen voraus, dass beim Übergange vom einen Zustand in einen benachbarten mindestens die eine der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ ihren Wert ändert. Wir nehmen ferner an, dass diese Reihe von Gleichgewichtszuständen, in einem gegebenen Sinne durchlaufen, eine ausführbare Änderung bildet. Für jedes Element dieser Reihenfolge sind die Gleichungen (5) erfüllt. Wird diese Reihenfolge, im umgekehrten Sinne durchlaufen, auch noch eine ausführbare Änderung bilden? Hierzu wäre es notwendig, dass für die Grössen

$$d\alpha, d\beta, \ldots, d\lambda, d\mu, \ldots, d\nu, dT,$$
$$dA, dB, \ldots, dL,$$

welche die Gleichungen (5) erfüllen, auch die folgenden Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
dA &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial \beta} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T} dT \\
&\quad - g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\alpha|, \\
dB &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta \partial T} dT \\
&\quad - g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\beta|, \\
&\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
dL &= \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \beta} d\beta + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial T} dT \\
&\quad - g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T)\,|d\lambda|,
\end{aligned}\right\} \quad (5a)$$

gültig wären.

Damit nun aber die Gleichungen (5a) neben den Gleichungen (5) bestehen könnten, wäre es es nötig, dass:

$$\left.\begin{aligned} g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T) &= 0, \\ g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, A, B, \ldots, N, T) &= 0, \\ \cdot\ \cdot\ \cdot

Abhandlung nur Fälle untersuchen, in welchen diese Annahme gültig ist.

§ 4. Gesetz der isothermen Gleichgewichtsverschiebung.

Ausser der im § 2 angegebenen Grundannahme, auf welcher die ganze Theorie beruht, wollen wir noch verschiedene andere Hypothesen machen. Diese sollen im allgemeinen darin bestehen, dass wir auf die Systeme mit dauernden Änderungen gewisse Folgerungen aus dem Prinzip von Carnot und Clausius ausdehnen, Folgerungen, deren Berechtigung lediglich für die Systeme ohne dauernde Änderung festgestellt ist.

Wir nehmen ein System im Gleichgewicht, und erteilen den Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu$ unendlich kleine Änderungen $d\alpha, d\beta, \ldots, d\lambda, d\mu, \ldots, d\nu$, während T konstant gehalten wird. Mittels der Gleichungen (4) und (5) berechnen wir die entsprechenden Werte von $dA, dB, \ldots, dL, dM, \ldots, dN$. Wir haben somit eine ausführbare isotherme Änderung bestimmt, über welche wir folgende Annahme machen wollen:

Erste Hypothese: Jede ausführbare isotherme Änderung folgt dem Gesetze von der isothermen Gleichgewichtsverschiebung.

Dies wird durch die Ungleichung

$$dA d\alpha + dB d\beta + \cdots + dL d\lambda + M d\mu + \cdots + N d\nu < 0 \quad (8)$$

ausgedrückt.

Nun lässt sich diese Ungleichung infolge der Gleichungen (4) und (5) auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \beta^2}(d\beta)^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \nu^2}(d\nu)^2 + 2\sum \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \varphi \partial \psi} d\varphi\, d\psi \\ &\quad + g_\alpha |d\alpha|\, d\alpha + g_\beta |d\beta|\, d\beta + \cdots + g_\lambda |d\lambda|\, d\lambda > 0, \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wobei sich das Zeichen $\sum$ über alle die verschiedenen Kombinationen erstreckt, welche man mit zwei verschiedenen Buchstaben φ, ψ aus der Gruppe der Buchstaben $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ bilden kann.

Diese Ungleichung bringt eine Folgerung mit sich:

Wir wollen den Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ Veränderungen $-d\alpha, -d\beta, \ldots, -d\nu$ erteilen und damit gleichfalls eine entsprechende umkehrbare Änderung bestimmen. Als Ausdruck dafür, dass diese Änderung dem Gesetze der isothermen Gleichgewichtsverschiebung unterworfen ist, finden wir dann die Ungleichung:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2}(d\beta)^2+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2}(d\nu)^2+2\sum\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \varphi\,\partial \psi}d\varphi\,d\psi\\ -g_\alpha|d\alpha|d\alpha-g_\beta|d\beta|d\beta-\ldots-g_\lambda|d\lambda|d\lambda>0.\end{aligned}\right\}\quad(9a)$$

Durch Verbindung der Ungleichungen (9) und (9*a*) folgt die Ungleichung

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}(d\alpha)^2+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2}(d\beta)^2+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2}(d\nu)^2+2\sum\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \varphi\,\partial \psi}d\varphi\,d\psi>0.$$

Nun sind aber die Änderungen $d\alpha, d\beta, \ldots, d\nu$ vollständig willkürlich. Man gelangt also zu folgendem Satze:

Der quadratische Ausdruck

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}a^2+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2}b^2+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2}n^2+2\sum\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \varphi\,\partial \psi}fg$$

ist ein bestimmter eindeutiger, positiver Ausdruck der Variablen $a, b, \ldots, n$, unter denen f, g zwei beliebige sind: Also

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}a^2+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2}b^2+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2}n^2+2\sum\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \varphi\,\partial \psi}fg>0.\quad(10)$$

§ 5. Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung.

Wenn die Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$ während einer Änderung des Systems Veränderungen $d\alpha, d\beta, \ldots, d\nu, dT$ erfahren und wenn dabei die Änderung der lebendigen Kraft des Systemes null oder verschwindend klein ist, so ist diese Umwandlung von einer Wärmeentwicklung dQ begleitet, und man kann schreiben:

$$dQ=-\left(R_\alpha d\alpha+R_\beta d\beta+\cdots R_\nu d\nu+C dT\right),$$

worin $R_\alpha, R_\beta, \ldots, R_\nu, C$ die Wärmekoëffizienten des Systemes im Gleichgewichte heissen.

Man hat ferner infolge des Satzes von der Erhaltung der Energie:

$$E\,dQ=-E\,dU+d\mathfrak{T}_e.$$

Die beiden vorstehenden Gleichungen liefern in Verbindung mit der Gleichung (1) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}ER_\alpha&=E\frac{\partial U}{\partial \alpha}-A,\\ ER_\beta&=E\frac{\partial U}{\partial \beta}-B,\\ &\cdots\cdots\cdots\\ ER_\nu&=E\frac{\partial U}{\partial \nu}-N,\\ EC&=E\frac{\partial U}{\partial T},\end{aligned}\right\}\quad(11)$$

die sich infolge der Gleichung (2) und der Gleichungen (4) noch schreiben lassen

$$\left.\begin{aligned} ER_\alpha &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T} - A, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ ER_\lambda &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} - T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial T} - L, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} ER_\mu &= -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ ER_\nu &= -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial T}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$EC = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}. \tag{14}$$

Unter diesen Voraussetzungen wollen wir folgende Annahme machen:

Zweite Hypothese: Man betrachte eine ausführbare Änderung, die folgendermassen definiert wird:

1. Man ändert die Temperatur T um dT.

2. Man hält einige von den Bedingungen $A, B, \ldots, N$ konstant.

3. Man ändert die anderen äusseren Bedingungen derart, dass die entsprechenden Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ unveränderliche Werte behalten.

$d\alpha, d\beta, \ldots, d\nu$ seien die Änderungen der Grössen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$, wobei gewisse von diesen Änderungen gleich 0 seien.

Bei einer rein virtuellen Änderung, bei welcher die Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ ebendiese Veränderungen $d\alpha, d\beta, \ldots, d\nu$ erleiden, während die Temperatur T konstant bleibt, soll das System eine Wärmemenge

$$dQ = -(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \cdots + R_\nu d\nu)$$

entwickeln.

Die Wärmemenge dQ hat entgegengesetzte Vorzeichen wie dT.

Diese Hypothese drückt sich in der Ungleichung

$$(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \cdots + R_\nu d\nu)\, dT > 0 \tag{15}$$

aus.

Hält man nicht nur einige, sondern alle äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ konstant, so ergiebt der vorstehende Satz wieder den gewöhnlichen Ausdruck für das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung

durch Temperaturänderung. Dieser Ausdruck ist also in dem vorstehenden als besonderer Fall mit enthalten.

Hält man alle Parameter der Klasse $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ konstant und lässt man nur die Parameter $\mu, \ldots, \nu$ oder einige von diesen sich ändern, so bleibt der vorstehende Satz nicht mehr eine Hypothese, sondern wird zu einem beweisbaren Theorem.

In der That wird dann aus Ungleichung (15) infolge der Gleichungen (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T} d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial T} d\nu\right) dT < 0. \tag{16}$$

Es sei μ einer der Parameter, welche ihren Wert ändern. Die entsprechende Bedingung M behält nach unserer Annahme einen konstanten Wert. Die erste der Gleichungen (4) giebt dann

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu^2} d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T} dT = 0,$$

was man auch schreiben kann:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu^2} (d\mu)^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu\, d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T} d\mu\, dT = 0.$$

Jeder der Parameter $\mu, \ldots, \nu$, deren Wert sich bei der betrachteten Umwandlung verändert, liefert eine analoge Gleichung. Wenn nun einer von diesen Parametern, zum Beispiel ν, einen konstanten Wert behält, so kann man infolge der Gleichung

$$d\nu = 0$$

auch schreiben:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu\, d\nu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2} (d\nu)^2 + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial T} d\nu\, dT = 0.$$

Betrachten wir die Gleichungen:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu^2} (d\mu)^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial \nu} d\mu\, d\nu = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T} d\mu\, dT,$$

. . . . . .

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial \mu} d\nu\, d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2} (d\nu)^2 = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial T} d\nu\, dT,$$

welche alle bewiesen sind, und addieren wir sie Glied für Glied, so finden wir die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu^2} (d\mu)^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2} (d\nu)^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \varphi \partial \psi} d\varphi\, d\psi =$$

$$= -\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu \partial T} d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu \partial T} d\nu\right) dT,$$

worin φ, ψ zwei beliebige von den Parametern $\mu, \ldots, \nu$ sind.

Nun ist nach Ungleichung (10) das erste Glied dieser Gleichung notwendig positiv, mithin die Ungleichung (16) bewiesen.

Dieser Beweis lässt sich offenbar nicht mehr für den Fall wiederholen, wo einige von den Parametern $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ ihren Wert ändern. Der aufgestellte Satz wird dann, wie gesagt, zu einer Hypothese.

Aus dieser Hypothese wollen wir eine Folgerung ziehen, die wir später benutzen werden.

Wir denken uns die Bedingung A konstant gehalten und den Parameter α zugleich mit T geändert, während die Bedingungen $B, \ldots, N$ ihren Wert so verändern mögen, dass die Parameter $\beta, \ldots, \nu$ konstante Werte behalten. Die Gleichungen (4) und (5) geben uns dann:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2} d\alpha + g_\alpha |d\alpha| + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T} dT = 0,$$

was man auch schreiben kann:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + g_\alpha |d\alpha| d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha dT = 0.$$

Nun findet man bei Anwendung der Ungleichung (9a) auf die betrachtete Änderung, dass man haben muss:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha^2} (d\alpha)^2 + g_\alpha |d\alpha| d\alpha > 0.$$

Die vorstehende Gleichung ergiebt also:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T} d\alpha dT < 0.$$

Andererseits wird in diesem Falle aus Ungleichung (15):

$$R_\alpha d\alpha dT > 0.$$

Die Verbindung dieser beiden Ungleichungen ergiebt die erste der Ungleichungen:

$$\left.\begin{aligned} R_\alpha \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha \partial T} &< 0, \\ R_\beta \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \beta \partial T} &< 0, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ R_\nu \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \nu \partial T} &< 0. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Die anderen Ungleichungen leiten sich in analoger Weise ab. Für die Parameter $\mu, \ldots, \nu$ sind diese Ungleichungen offenbare Folgerungen der Gleichungen (13).

§ 6. **Darstellung einer Umwandlung. Geschlossene Kreisprozesse.**

Die Anzahl der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ sei n. Wir denken uns einen Raum von $(2n + 1)$ Dimensionen, welcher durch die $(2n + 1)$ Veränderlichen

$$\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N$$

bestimmt sei.

Ist das System bei der Temperatur T im Gleichgewicht, so wird dieser Gleichgewichtszustand für Werte $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ der normalen Variablen unter den äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ durch einen Punkt in unserem $(2n + 1)$-dimensionalen Raume dargestellt.

Eine Reihenfolge von Gleichgewichtszuständen, welche eine ausführbare oder eine rein virtuelle Änderung bildet, wird durch eine Linie dargestellt.

Eine geschlossene Linie stellt eine ausführbare oder eine rein virtuelle Änderung dar, die wir einen Kreisprozess nennen.

Wir wollen einen ausführbaren Kreisprozess betrachten: Die Bedingung A muss nach Ablauf dieses Kreisprozesses wieder ihren anfänglichen Wert bekommen, so dass sein muss:

$$\int dA = 0,$$

wobei sich das Integral über den gesamten Verlauf des Kreisprozesses erstreckt. Ebenso muss man haben:

$$\int dB = 0, \ldots, \int dL = 0.$$

Da aber der Kreisprozess ein ausführbarer ist, so sind beständig die Gleichungen (4) und (5) erfüllt. Man muss also haben:

$$\left.\begin{aligned} &\int g_\alpha\,(\alpha,\beta,\ldots,\nu,T,A,B,\ldots,N)\,|d\alpha| = 0,\\ &\int g_\beta\,(\alpha,\beta,\ldots,\nu,T,A,B,\ldots,N)\,|d\beta| = 0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\int g_\lambda\,(\alpha,\beta,\ldots,\nu,T,A,B,\ldots,N)\,|d\lambda| = 0, \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

wobei sich die Integrale über den ganzen Verlauf des Kreisprozesses erstrecken und die Bedingungen $M, \ldots, N$, durch die Gleichungen (4) als Funktion der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$, ausgedrückt sind.

Wir wollen jetzt nachsehen, was aus der Funktion g_α wird, wenn man darin $M, \ldots, N$ durch die Gleichungen (4) als Funktion von $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$ ausdrückt. Diese Funktion, die wir mit γ_α bezeichnen wollen, mag längs des ganzen Kreisprozesses konstantes Vorzeichen behalten: Die erste der Gleichungen (18) wäre dann unmöglich. Die Funktion γ_α muss also doch im Verlaufe des Kreisprozesses ihr Vorzeichen

wechseln, und da sie stetig ist, so wird sie in gewissen Punkten des Kreisprozesses Null werden. Demnach ist die Möglichkeit eines ausführbaren geschlossenen Kreisprozesses an das Vorhandensein von solchen Punkten in seinem Verlaufe gebunden, in welchen γ_α gleich Null wird.

Dieses Ergebnis lässt sich noch anders ausdrücken:

Es sei p die Anzahl der Veränderlichen $\mu, \ldots, \nu$.

Die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) &= 0. \\ M &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}, \\ &\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

bestimmen einen Raum von $(2n-p+1)$ Dimensionen, der in dem von uns betrachteten Raume von $(2n+1)$ Dimensionen liegt. Diesen Raum wollen wir mit $\mathfrak{E}_\alpha^2$ bezeichnen. Das vorstehende Theorem lässt sich dann in folgender Gestalt aussprechen:

Die geschlossene Linie, welche einen ausführbaren Kreisprozess darstellt, trifft notwendig den Raum $\mathfrak{E}_\alpha$.

Ebenso würde man zeigen, dass sie die $(n-p-1)$ Räume: $\mathfrak{E}_\beta$, $\ldots$, $\mathfrak{E}_\lambda$, von $(2n-p+1)$ Dimensionen trifft, welche Räume definirt sind durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) &= 0, \\ M &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}, \\ &\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}, \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\left.\begin{aligned} g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) &= 0, \\ M &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}, \\ &\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}, \end{aligned}\right\} \tag{19b}$$

Jedoch erleidet dieser Satz Ausnahmen, wenn einer der Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ einen konstanten Wert längs des ganzen betrachteten

Kreisprozesses behält. Wir nehmen zum Beispiel an, dass die beiden Parameter α und β allein variieren, während die anderen Parameter wie zum Beispiel λ unveränderte Werte beibehalten. Die den Kreisprozess darstellende geschlossene Linie muss dann zwar die beiden Räume $\mathfrak{E}_\alpha$ und $\mathfrak{E}_\beta$ treffen, aber sie wird nicht notwendigerweise auch die anderen Räume wie zum Beispiel $\mathfrak{E}_\lambda$ treffen müssen.

Die Annahme, dass das betrachtete System ausführbare Kreisprozesse beschreiben kann, ist identisch mit der Annahme von der wirklichen Existenz der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ im Gebiete der dem System erreichbaren Zustände. Wir werden nur solche Systeme untersuchen, für welche diese Annahme verwirklicht ist.

§ 7. Natürlicher Zustandsraum.

Die $(n-p)$ Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ von $(2n-p+1)$ Dimensionen treffen sich längs eines Raumes von $(n+1)$ Dimensionen, welcher in dem von uns betrachteten Raume von $(2n+1)$ Dimensionen liegt. Dieser Raum von $(n+1)$ Dimensionen ist bestimmt durch die Gesamtheit der n Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) = 0, \\ &g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) = 0, \\ &M = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mu}, \\ &\ldots\ldots\ldots \\ &N = \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \nu}. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Diesen Raum, der eine Hauptrolle in unserer Theorie spielen wird, wollen wir den natürlichen Zustandsraum nennen. Jeder Punkt dieses Raumes wird einen Gleichgewichtszustand des Systems darstellen, den wir einen natürlichen Zustand nennen wollen.

Wir werden nun einige Eigenschaften betrachten, durch welche die natürlichen Zustände gekennzeichnet werden.

1. Wir denken uns einen unendlich kleinen Kreisprozess. Die diesen Kreisprozess darstellende Kurve trifft notwendig jeden der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ in Punkten, die einander unendlich nahe liegen und folglich auch solchen Punkten unendlich nahe sind, die allen Räumen $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ zugleich gemeinsam sind. Hieraus folgt als erste Eigenschaft der natürlichen Zustände:

Alle Punkte eines unendlich kleinen ausführbaren Kreisprozesses liegen einem natürlichen Zustande unendlich nahe.

Dieses Theorem erleidet nur Ausnahmen, wenn einige der Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ während des Kreisprozessverlaufes einen streng konstanten Wert beibehalten. Denken wir uns z. B. die beiden Parameter α und β allein verändert, während die anderen Parameter, wie zum Beispiel λ, einen unveränderlichen Wert behalten mögen, so werden zwar die Punkte des unendlich kleinen Kreisprozesses denjenigen Punkten, die den beiden Räumen $\mathfrak{E}_\alpha$ und $\mathfrak{E}_\beta$ gemeinsam sind, unendlich nahe sein, aber diese letzteren Punkte brauchen nicht notwendig den anderen Räumen, zum Beispiel dem Raume $\mathfrak{E}_\lambda$, anzugehören.

2. Wir denken uns das System in einem Anfangszustande, in welchem die normalen Variablen die Werte $\alpha_0, \beta_0, \ldots, \nu_0$ haben. Die Temperatur hat den Wert T, die äusseren Bedingungen besitzen die Werte $A, B, \ldots . N$. Nun erteilen wir dem System eine ausführbare, unendlich kleine Änderung, nach deren Verlauf die Temperatur T und die äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ ihre Anfangswerte wieder einnehmen. Die normalen Variablen erhalten dabei Werte $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \nu_1$, die im allgemeinen von $\alpha_0, \beta_0, \ldots, \nu_0$ verschieden sind. Die Differenzen

$$(\alpha_1 - \alpha_0), (\beta_1 - \beta_0), \ldots, (\nu_1 - \nu_0)$$

bestimmen die sogenannte **dauernde Änderung** des Systems.

Die Gleichungen (4) und (5) geben:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_0 + \int g_\alpha |d\alpha| = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_0 + \int g_\beta |d\beta| = 0,$$

. . . . . .

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_0 + \int g_\lambda |d\lambda| = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_0 = 0,$$

. . . . . .

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_0 = 0,$$

wobei sich die Integrale über die betrachtete Änderung erstrecken.

Da diese Änderung und auch die Werte der Grössen $(\alpha_1 - \alpha_0)$, $(\beta_1 - \beta_0), \ldots, (\nu_1 - \nu_0)$ unendlich klein sind, so lassen sich die Gleichungen auch schreiben:

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}(\alpha_1-\alpha_0)+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha\,\partial \beta}(\beta_1-\beta_0)+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha\,\partial \nu}(\nu_1-\nu_0)+g_\alpha\int|d\alpha|=0,$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta\,\partial \alpha}(\alpha_1-\alpha_0)+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta^2}(\beta_1-\beta_0)+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \beta\,\partial \nu}(\nu_1-\nu_0)+g_\beta\int|d\beta|=0,$$

. . . . . .

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda\,\partial \alpha}(\alpha_1-\alpha_0)+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda\,\partial \beta}(\beta_1-\beta_0)+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda\,\partial \nu}(\nu_1-\nu_0)+g_\lambda\int|d\lambda|=0,$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu\,\partial \alpha}(\alpha_1-\alpha_0)+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu\,\partial \beta}(\beta_1-\beta_0)+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mu\,\partial \nu}(\nu_1-\nu_0)=0,$$

. . . . . .

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu\,\partial \alpha}(\alpha_1-\alpha_0)+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu\,\partial \beta}(\beta_1-\beta_0)+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \nu^2}(\nu_1-\nu_0)=0.$$

Wenn die Grössen $g_\alpha, g_\beta, \ldots, g_\lambda$ nicht alle gleich 0 sind, so ergeben diese Gleichungen für $(\alpha_1-\alpha_0)$, $(\beta_1-\beta_0)$, $\ldots$, $(\nu_1-\nu_0)$ Werte, die von derselben Grössenordnung wie $\int|d\alpha|, \int|d\beta|, \ldots, \int|d\lambda|$, sind. Daraus folgt das folgende Theorem:

Wenn man von einem Anfangszustand ausgeht, der einem natürlichen Zustande nicht unendlich nahe liegt, und wenn die Temperatur und die äusseren Bedingungen eine unendlich kleine Störung erfahren, nach derselben aber wieder ihre Anfangswerte einnehmen, so erleidet das System eine dauernde Änderung, die von derselben Grössenordnung wie die bewirkte Störung ist. Liegt dagegen der Anfangszustand einem natürlichen Zustande unendlich nahe, so ist die dauernde Änderung des Systems unendlich klein im Verhältnis zur Grössenordnung der bewirkten Störung.

Dieses Theorem ist aber fehlerhaft in dem besonderen Falle, wo während der ganzen Dauer der bewirkten Störung gewisse von den Parametern $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ streng konstant bleiben. Nehmen wir zum Beispiel an, dass während der ganzen Dauer dieser Störung nur die beiden Variablen α und β allein ihren Wert ändern, während die andern Variablen der Gruppe $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ unveränderliche Werte behalten. Damit die dauernde Änderung des Systems unendlich klein im Verhältnis zur eingeleiteten Störung sei, wird es notwendig und zureichend sein, wenn der Anfangszustand einem den beiden Räumen $\mathfrak{E}_\alpha$ und $\mathfrak{E}_\beta$ gemeinsamen Punkte unendlich nahe liegt.

3. Will man mit irgendwelchen physikalischen Mitteln die Temperatur T und die äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ konstant halten, so wird sich dies niemals in aller Strenge verwirklichen lassen. Praktisch werden die Temperatur T und die äusseren Bedingungen sehr zahlreiche Schwankungen innerhalb sehr enger Grenzen erleiden. Diese Grenzen seien T' und T'' für die Temperatur. Ebenso seien A', A''; B', B''; $\ldots$; N', N'', die Grenzen, zwischen denen die äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ schwanken.

Wir wollen das System eine gewisse Zeit lang diesen Schwankungen überlassen und dabei ausdrücken, dass das System in jedem Augenblicke scheinbar im Gleichgewicht ist, so dass die Gleichungen (4) und (5) scheinbar erfüllt sind. Bezeichnen wir mit dem Index 0 die Anfangswerte der verschiedenen Grössen und mit dem Index 1 ihre Endwerte, so können wir nach diesen Gleichungen schreiben:

$$A_1 - A_0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_0 + \int_0^1 g_\alpha \, |d\alpha|,$$

$$B_1 - B_0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_0 + \int_0^1 g_\beta \, |d\beta|,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$L_1 - L_0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_0 + \int_0^1 g_\lambda \, |d\lambda|,$$

$$M_1 - M_0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$N_1 - N_0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_0.$$

Die Grössen $(A_1 - A_0)$, $(B_1 - B_0)$, $\ldots$, $(N_1 - N_0)$ sind ihrem absoluten Werte nach höchstens gleich den Differenzen $(A'' - A')$, $(B'' - B')$, $\ldots$, $(N'' - N')$. Wenn wir also solche Grössen vernachlässigen wollen, welche die Grössenordnung dieser Differenzen besitzen, so wird aus den vorstehenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_0 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right)_1 = \int_0^1 g_\alpha \,|\, d\alpha \,|, \\
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_0 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right)_1 = \int_0^1 g_\beta \,|\, d\beta \,|, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_0 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right)_1 = \int_0^1 g_\lambda \,|\, d\lambda \,|, \\
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_0 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}\right)_1 = 0, \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_0 - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}\right)_1 = 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Gegeben sei ein System, dessen Anfangszustand kein natürlicher Zustand sei. Wie eng man auch die Schwankungen der Temperatur und der äusseren Bedingungen begrenzen mag, so wird das System doch nach einer genügend grossen Anzahl solcher Schwankungen eine Änderung von endlicher Grösse erfahren haben.

Da der Anfangszustand nicht ein natürlicher Zustand ist, so hat in diesem Anfangszustande mindestens eine von den Grössen $g_\alpha, g_\beta, \ldots, g_\lambda$, also zum Beispiel g_α, einen von 0 verschiedenen Wert mit wohlbestimmtem Vorzeichen. Diese Grösse g_α würde ihr Vorzeichen ohne eine endliche Änderung der Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ nicht wechseln können.

Diesen Zeichenwechsel zwischen Anfangs- und Endzustand annehmen hiesse das zu beweisende Theorem annehmen. Wir wollen uns nun vorstellen, dass diese Grösse ein unveränderliches Vorzeichen behält. Wir können dann also schreiben

$$\int_0^1 g_\alpha \,|\, d\alpha \,| = \gamma_\alpha \int_0^1 |\, d\alpha \,|,$$

wo γ_α einer der Werte ist, welchen g_α während der fraglichen Änderung erhält.

Andererseits fügt jede Schwankung der Temperatur und der äusseren Bedingungen zu dem Integral $\int_0^1 |\, d\alpha \,|$ einen Anteil von der

Grössenordnung der Schwankung hinzu. Mögen diese Anteile noch so klein sein, so kann man sie doch, da sie alle positiv sind, zahlreich genug nehmen, so dass ihre Summe einen endlichen Wert erreicht. Die erste der Gleichungen (21) zeigt uns also, dass die Differenz

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_1 - \left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_0$$

einen endlichen Wert haben muss, was nur geschehen kann, wenn wenigstens eine von den Differenzen

$$(a_1 - a_0),\ (\beta_1 - \beta_0),\ \ldots,\ (\nu_1 - \nu_0)$$

einen endlichen Wert besitzt.

Das oben ausgesprochene Theorem ist damit bewiesen.

Somit erfährt ein gegebenes System, dessen Anfangszustand nicht ein natürlicher ist, bei nahezu konstanter Temperatur und nahezu konstanten äusseren Bedingungen schliesslich eine endliche Änderung, die scheinbar freiwillig ist. In Wirklichkeit aber ist diese Änderung die Folge unvermeidlicher, sehr kleiner und sehr zahlreicher Schwankungen der Temperatur und der äusseren Bedingungen.

Der Zustand eines Systems bei nahezu konstanter Temperatur und unter nahezu konstanten äusseren Bedingungen kann nur dann ein dauernder sein, wenn dieser Zustand ein natürlicher ist.

Man muss sich übrigens vor der Schlussfolgerung hüten, dass jeder natürliche Zustand gewiss ein dauernder sei. Wenn das System nur durch eine einzige normale Veränderliche der Gruppe $\alpha, \ldots, \lambda$ bestimmt ist, kann man genau unterscheiden, in welchen Fällen ein natürlicher Zustand dauernd ist oder nicht. Der allgemeine Fall aber lässt keine so einfache Regel zu.

§ 8. Pseudoreversible Änderungen.

Es seien zwei Punkte A und B gegeben, die einander unendlich nahe liegen und zwei Gleichgewichtszustände des Systems darstellen. Es wird im allgemeinen nicht möglich sein, durch diese beiden Punkte einen ausführbaren unendlich kleinen Kreisprozess hindurchgehen zu lassen. In der That müsste die einen solchen Kreisprozess darstellende geschlossene Linie jeden der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ treffen, was nicht möglich ist, wenn die Punkte A und B vom natürlichen Zustandsraume eine endliche Entfernung haben. Diese Unmöglichkeit verschwindet aber, wenn die beiden Punkte A und B dem natürlichen Zustands-

raume angehören. Man kann also ohne Widerspruch mit dem vorstehenden folgende Hypothese annehmen:

Dritte Hypothese: Gehören die beiden einander unendlich nahen Punkte A und B zum natürlichen Zustandsraume oder liegen sie demselben unendlich nahe, so kann man durch diese beiden Punkte einen ausführbaren unendlich kleinen Kreisprozess $AMBM'A$ hindurchgehen lassen.

Oben haben wir angenommen, dass die darstellende Linie eines ausführbaren Kreisprozesses jeden der Räume $\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta, \ldots, \mathcal{E}_\lambda$ treffen müsse. Die Notwendigkeit dieser Bedingung hört auf, wenn einige der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ längs des ganzen Verlaufes des Kreisprozesses einen konstanten Wert behalten. Wenn z. B. die Parameter $\gamma, \ldots, \lambda$ während des Kreisprozesses unveränderte Werte behalten, so muss die darstellende Linie nur die Räume $\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta$ treffen. In diesem Falle hat man längs des ganzen Kreisprozesses die Gleichungen

$$dC = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial\gamma}d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\beta\,\partial\gamma}d\beta + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\mu\,\partial\gamma}d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\nu\,\partial\gamma}d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T\,\partial\gamma}dT,$$

. . . . . .

$$dL = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\alpha\,\partial\lambda}d\alpha + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\beta\,\partial\lambda}d\beta + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\mu\,\partial\lambda}d\mu + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial\nu\,\partial\lambda}d\nu + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T\,\partial\lambda}dT,$$

welche in Verbindung mit den Gleichungen

$$d\gamma = 0, \ldots, \quad d\lambda = 0,$$

zeigen, dass die Grössen

$$C - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\gamma}, \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\lambda}$$

längs des ganzen Kreisprozesses konstante Werte behalten.

Es wird also kein Widerspruch durch Annahme der folgenden Hypothese entstehen:

Dritte verallgemeinerte Hypothese: Gegeben seien zwei einander unendlich nahe Punkte a und b, die auch einem jeden der Räume $\mathcal{E}_\alpha$ und $\mathcal{E}_\beta$ unendlich nahe liegen. In diesen beiden Punkten haben die Parameter

$$\alpha, \beta, \mu, \ldots, \nu, T$$

verschiedene Werte, die Parameter $\gamma, \ldots, \lambda$ jedoch denselben Wert. Ausserdem haben noch die Grössen

$$C - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\gamma}, \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial\lambda}$$

denselben Wert im Punkte a und im Punkte b. Man kann durch diese beiden Punkte einen ausführbaren unendlich kleinen Kreisprozess $amb m'a$ legen.

Beim Aussprechen dieser Hypothese haben wir vorausgesetzt, dass nur zwei von den Parametern $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ sich ändern sollten. Wir hätten ebenso drei-, vier- ... oder nur einen allein von ihnen als veränderlich voraussetzen können und eine analoge Hypothese aufstellen können.

Nimmt man zwei einander unendlich nahe Punkte a und b und setzt man voraus, dass die Grössen

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda,$$

$$A - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}, \qquad B - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \beta}, \qquad \ldots, \qquad L - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \lambda}$$

denselben Wert im Punkte a und im Punkte b haben, so kann man durch diese beiden Punkte einen ausführbaren unendlich kleinen Kreisprozess legen, längs dessen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ konstante Werte behalten. Ein solcher Kreisprozess wird umkehrbar sein.

Wir denken uns eine Linie $a_0 a_n$, die vollständig im natürlichen Zustandsraume liegt, und teilen dieselbe vom Punkte a_0 bis zum Punkte a_n in unendlich kleine Stücke $a_0 a_1, a_1 a_2, \ldots, a_{n-1} a_n$.

Es seien:

$a_0 m_1 a_1 m_1' a_0$ ein unendlich kleiner ausführbarer Kreisprozess, der durch die Punkte $a_0 a_1$ geht;

$a_1 m_2 a_2 m_2' a_1$ ein unendlich kleiner ausführbarer Kreisprozess, der durch die Punkte $a_1 a_2$ geht; ....

$a_{n-1} m_n a_n m_n' a_{n-1}$ ein unendlich kleiner ausführbarer Kreisprozess, der durch die Punkte $a_{n-1} a_n$ geht.

Die Sinuslinie $a_0 m_1 a_1 m_2 a_2, \ldots, a_{n-1} m_n a_n$ ist eine ausführbare Linie, die sich längs ihres Verlaufes unendlich wenig von der obigen Linie $a_0 a_1 a_2 \ldots a_{n-1} a_n$ entfernt.

Die Sinuslinie $a_n m_n' a_{n-1} \ldots a_2 m_2' a_1 m_1' a_0$ ist eine ausführbare Linie, die sich längs ihres Verlaufes unendlich wenig von der im umgekehrten Sinne durchlaufenen Linie $a_n a_{n-1} \ldots a_2 a_1 a_0$ entfernt.

Somit entfernt sich eine rein virtuelle Änderung, die aus einer Reihenfolge von natürlichen Zuständen gebildet wird, stets nur unendlich wenig von einer ausführbaren Änderung, und zwar unabhängig von dem Sinne, in welchem man sie durchlaufen mag. Diese Eigenschaft wollen wir dadurch ausdrücken, dass wir sagen: Eine stetige Reihen-

folge von natürlichen Zuständen bildet eine pseudoreversible Änderung.

Das Vorangehende gestattet, diesen Begriff einer pseudoreversiblen Umwandlung auch auf andere Fälle auszudehnen.

Wir denken uns eine Linie, deren Punkte alle zugleich dem Raume $\mathcal{E}_\alpha$ und dem Raume $\mathcal{E}_\beta$ angehören. Wir setzen voraus, dass man längs dieser ganzen Linie habe:

$$d\gamma = 0, \ldots, d\lambda = 0,$$

$$d\left(C - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \gamma}\right) = 0, \quad \ldots, \quad d\left(L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right) = 0.$$

Eine solche Linie wird noch eine pseudoreversible Änderung darstellen.

Eine Linie aber, längs deren man beständig hat,

$$d\alpha = 0, \quad d\beta = 0, \quad \ldots, \quad d\lambda = 0,$$

$$d\left(A - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha}\right) = 0, \quad d\left(B - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta}\right) = 0, \quad \ldots, \quad d\left(L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda}\right) = 0,$$

$$M - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu} = 0, \ldots, \quad N - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu} = 0,$$

würde eine umkehrbare Änderung darstellen.

Mit Hilfe einer natürlichen Ausdehnung des berühmten Satzes von Clausius wollen wir die folgende Hypothese aussprechen:

Vierte Hypothese: Für jeden ausschliesslich aus umkehrbaren und aus pseudoreversiblen Änderungen gebildeten Kreisprozess hat man die Gleichung

$$\int \frac{dQ}{T} = 0, \tag{22}$$

worin dQ die Wärmemenge ist, welche während einer der den Kreisprozess bildenden elementaren Änderung entwickelt wird, und worin sich das Integral über den ganzen Kreisprozess erstreckt.

§ 9. Scheinbare Entropie und scheinbares thermodynamisches Potential.

Wir denken uns den durch die Gleichungen (20) bestimmten natürlichen Zustandsraum. In den Gleichungen:

$$g_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) = 0,$$

ersetzen wir $M, \ldots, N$ durch ihre Werte

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \ldots, \frac{\partial}{\partial \nu} \mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T)$$

und lösen die so erhaltenen Gleichungen nach $A, B, \ldots, L$ auf.

Wir haben dann die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A &= G_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \\ B &= G_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L &= G_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

welche in Verbindung mit den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{\partial}{\partial \mu} \mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ N &= \frac{\partial}{\partial \nu} \mathfrak{f}(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T), \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

den natürlichen Zustandsraum bestimmen.

Wir denken uns nun eine virtuelle Änderung, die aus einer Reihenfolge von natürlichen Zuständen besteht. Die Gleichungen (23) und (24) sind in jedem Punkte der diese Änderung darstellenden Linie erfüllt.

Nach den Gleichungen (12), (13), (14) und (23) wird die Wärmemenge dQ, welche von einem Elemente einer solchen Änderung entwickelt wird, den folgenden Wert haben:

$$\left.\begin{aligned} E\,dQ = \Big(T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \alpha\, \partial T} + G_\alpha - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha}\Big)d\alpha + \Big(T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \beta\, \partial T} + G_\beta - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \beta}\Big)d\beta \\ + \cdots + \Big(T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \lambda\, \partial T} + G_\lambda - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \lambda}\Big)d\lambda \\ + T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \mu\, \partial T}d\mu + \cdots + T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial \nu\, \partial T}d\nu + T\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial T^2}dT. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Ist die betrachtete Änderung in sich geschlossen, so muss die Gleichung (22) erfüllt sein. Die Grösse $\frac{dQ}{T}$ muss also das vollständige Differential einer eindeutigen und stetigen Funktion von $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$ sein. Nach Gleichung (25) ist es hierzu notwendig und zureichend, dass

$$\frac{1}{T}\Big(G_\alpha - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha}\Big)d\alpha + \frac{1}{T}\Big(G_\beta - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \beta}\Big)d\beta + \cdots + \frac{1}{T}\Big(G_\lambda - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \lambda}\Big)d\lambda$$

das vollständige Differential einer eindeutigen und stetigen Funktion der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$ ist.

Hierfür ist offenbar notwendig und zureichend, dass es eine derartige eindeutige und stetige Funktion $\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$ der Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ allein giebt, dass man hat:

$$\left.\begin{aligned} G_\alpha &= \frac{\partial}{\partial \alpha}\Big[\mathfrak{f} + T\varphi\ (\alpha, \beta, \ldots, \lambda)\Big], \\ G_\beta &= \frac{\partial}{\partial \beta}\Big[\mathfrak{f} + T\varphi\ (\alpha, \beta, \ldots, \lambda)\Big], \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ G_\lambda &= \frac{\partial}{\partial \lambda}\Big[\mathfrak{f} + T\varphi\ (\alpha, \beta, \ldots, \lambda)\Big]. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Vergleichen wir diese Gleichungen (26) mit den Gleichungen (23) und (24), so sehen wir, dass man den folgenden Satz aussprechen kann:

Es giebt eine eindeutige und stetige Funktion $\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$ der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ allein und von der Gestalt, dass die den natürlichen Zustandsraum bestimmenden Gleichungen sich in folgender Form schreiben lassen:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{\partial}{\partial \alpha}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ B &= \frac{\partial}{\partial \beta}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L &= \frac{\partial}{\partial \lambda}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ M &= \frac{\partial}{\partial \mu}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ N &= \frac{\partial}{\partial \nu}(\mathfrak{f} + T\varphi). \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Diese Funktion φ ist bis auf eine Konstante bestimmt.

Jetzt wollen wir uns eine pseudoreversible Änderung denken, welche, ohne eine Reihenfolge natürlicher Zustände zu sein, den Räumen $\mathfrak{E}_\beta, \mathfrak{E}_\gamma, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ gemeinsam sei. Wir wissen, dass längs einer solchen Änderung die beiden Grössen α und $\left(A - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha}\right)$ konstante Werte behalten müssen. Indem wir den unveränderlichen Wert dieser letzten Grösse mit a bezeichnen, wollen wir setzen

$$A - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \alpha} = a; \tag{28}$$

$\beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$ ändern sich willkürlich, man hat aber zwischen diesen Variablen und den Bedingungen $A, \ldots, N$ ausser der Gleichung (28) noch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} M &= \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \mu}, \\ &\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \nu}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} g_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) &= 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ g_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, A, B, \ldots, N) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

In den Gleichungen (30) wollen wir die Bedingungen $A, M, \ldots, N$ durch ihre Ausdrücke nach den Gleichungen (28) und (29) ersetzen und die so erhaltenen Gleichungen nach den Bedingungen $B, \ldots, L$ auflösen. Wir finden

$$\left.\begin{aligned} B &= G_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, a), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L &= G_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \nu, T, a). \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Eine pseudoreversible Änderung der von uns hier betrachteten Art lässt sich also folgendermassen kennzeichnen:

1. Die Gleichungen (28), (29) und (31) sind in jedem Punkte der sie darstellenden Linie erfüllt;

2. Längs dieser ganzen Linie hat man

$$\alpha = \text{konst.}, \qquad a = \text{konst.} \tag{32}$$

Ist eine solche Änderung in sich geschlossen, so muss sie die Gleichung (22) erfüllen, so dass die Grösse $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential sein muss. Infolge der Gleichungen (12), (13) und (14) lässt sich dieser Satz, wie man leicht sieht, auch folgendermassen aussprechen:

Der Ausdruck

$$\frac{1}{T}\left(G_\beta - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \beta}\right) d\beta + \cdots + \frac{1}{T}\left(G_\lambda - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \lambda}\right) d\lambda$$

ist jedesmal, wenn die Gleichungen (32) erfüllt sind, das vollständige Differential einer Funktion von $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T, a$.

Dieser Satz lässt sich wiederum folgendermassen aussprechen:

Es giebt eine eindeutige und stetige Funktion $\psi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a)$ der Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a$ allein und von der Gestalt, dass man hat

$$G_\beta - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \beta} = T \frac{\partial}{\partial \beta} \psi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a),$$

. . . . . .

$$G_\lambda - \frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial \lambda} = T \frac{\partial}{\partial \lambda} \psi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, a).$$

Diese Gleichungen gestatten in Verbindung mit den Gleichungen (31) und (29) zu schreiben, dass man in jedem Punkte der vorliegenden umkehrbaren Änderung hat:

$$\left.\begin{aligned} B &= \frac{\partial}{\partial \beta}(\mathfrak{f} + T\psi), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L &= \frac{\partial}{\partial \lambda}(\mathfrak{f} + T\psi), \\ M &= \frac{\partial}{\partial \mu}(\mathfrak{f} + T\psi), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ N &= \frac{\partial}{\partial \nu}(\mathfrak{f} + T\psi). \end{aligned}\right\} \qquad (33)$$

Betrachtet man aber irgend eine Gruppe der Werte von $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$, so kann man ihr immer einen der Punkte des natürlichen Zustandsraumes entsprechen lassen. Durch diesen Punkt kann man eine der von uns betrachteten pseudoreversiblen Änderungen hindurchgehen lassen. In demselben müssen die Gleichungen (33) gleichzeitig mit den Gleichungen (27) erfüllt sein; man hat also

$$\frac{\partial \psi}{\partial \beta} = \frac{\partial \varphi}{\partial \beta},$$

. . . . . .

$$\frac{\partial \psi}{\partial \nu} = \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}.$$

Da diese Gleichungen für alle beliebigen Werte der Veränderlichen $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$, gelten, so lassen sich die Gleichungen (33) offenbar ebensogut schreiben:

$$\left.\begin{aligned} B &= \frac{\partial}{\partial \beta}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L &= \frac{\partial}{\partial \lambda}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ M &= \frac{\partial}{\partial \mu}(\mathfrak{f} + T\varphi), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ N &= \frac{\partial}{\partial \nu}(\mathfrak{f} + T\varphi). \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

Fährt man so für die verschiedenen Klassen von pseudoreversiblen Änderungen fort, so findet man zum Beispiel, dass für die pseudoreversiblen Änderungen, die nur in dem einzigen Raume $\mathfrak{E}_\alpha$ gezogen werden und für welche

$$d\beta = 0, \ldots, d\lambda = 0$$

ist, man in jedem Augenblicke die folgenden Gleichungen schreiben kann:

$$A = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\mathfrak{f} + T\varphi),$$

$$M = \frac{\partial}{\partial \mu}(\mathfrak{f} + T\varphi),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \nu}(\mathfrak{f} + T\varphi).$$

Schliesslich kann man für die eigentlichen sogenannten umkehrbaren Änderungen, für welche

$$d\alpha = 0,\ d\beta = 0, \ldots, d\lambda = 0$$

ist, in jedem Augenblicke die Gleichungen

$$M = \frac{\partial}{\partial \mu}(\mathfrak{f} + T\varphi)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$N = \frac{\partial}{\partial \nu}(\mathfrak{f} + T\varphi)$$

schreiben, welche den Gleichungen (24) gleichwertig sind.

Alle diese Sätze lassen sich in einen einzigen zusammenfassen durch Betrachtung der virtuellen Arbeit

$$d\mathfrak{W}_e = A\,d\alpha + B\,d\beta + \ldots + N\,dv,$$

welche von den äusseren Bedingungen während einer elementaren Änderung geleistet wird.

Dieser Satz ist folgender:

Setzt man

$$F(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\mu,\ldots,\nu,T) = \mathfrak{f}(\alpha,\beta,\ldots,\lambda,\mu,\ldots,\nu,T) + T\varphi(\alpha,\beta,\ldots,\lambda), \quad (35)$$

so hat die von den äusseren Bedingungen während einer umkehrbaren oder pseudoreversiblen Änderung geleistete Arbeit den Wert:

$$d\mathfrak{W}_e = dF - \frac{\partial F}{\partial T}\,dT. \quad (36)$$

Die Gleichungen (2) und (35) gestatten folgendes Theorem auszusprechen:

Die innere Energie U des Systems ist an die Funktion F durch die Gleichung

$$EU = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \quad (37)$$

gebunden.

Die Wärmemenge dQ, die bei irgend einer Änderung entwickelt wird, ist gegeben durch die Gleichung

$$E\,dQ = -E\,dU + d\mathfrak{W}_e.$$

Infolge der Gleichungen (37) und (36) ergiebt diese Gleichung folgendes Theorem:

Die Wärmemenge dQ, welche während einer umkehrbaren oder einer pseudoreversiblen Änderung entwickelt wird, ist gegeben durch die Gleichung:

$$dQ = -T\,d\Sigma, \quad (38)$$

worin Σ eine Funktion von $\alpha, \beta, \ldots, \lambda, \mu, \ldots, \nu, T$ ist, welche durch die Gleichung

$$E\Sigma = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (39)$$

definiert wird.

Die Gleichungen (37) und (39) geben die Gleichung

$$F = E(U - T\Sigma). \quad (40)$$

Denken wir uns ein System, das zu dauernden Änderungen fähig ist, und unterwerfen wir dasselbe ausschliesslich pseudoreversiblen Änderungen, so können wir für die drei Funktionen U, Σ, F in jeder Weise analoge Gleichungen schreiben, wie solche für die innere Energie, für die Entropie und für das innere thermodynamische Potential eines

Systems ohne dauernde Änderungen, welches man in umkehrbarer Weise umwandelt, gelten. Aus diesem Grunde wollen wir Σ die scheinbare Entropie unseres Systems und F das scheinbare thermodynamische Potential desselben nennen.

Dieser Satz hat eine wichtige Bedeutung. Wir betrachten zum Beispiel ein System, für welches die natürlichen Zustände dauernde sein mögen: Wir erteilen der Temperatur dieses Systems und seinen äusseren Bedingungen äusserst langsame Änderungen; der Zustand des Systems wird sich dabei stets nur sehr wenig von einem natürlichen unterscheiden. Die soeben aufgestellten Theoreme zeigen uns, dass wir diese sehr langsamen Umwandlungen ohne irgend welchen Fehler auf dieselbe Weise behandeln können, wie wir die umkehrbaren Umwandlungen eines Systems ohne dauernde Änderungen behandeln würden.

Wir haben indessen diesen Schluss bisher nur bezüglich der Anwendung der Gleichungen gerechtfertigt, es bleibt uns noch übrig, denselben auch auf die Ungleichungen auszudehnen, wohin wir mit Hilfe der folgenden Hypothese gelangen:

§ 10. Ungleichung von Clausius.

Fünfte Hypothese: Gegeben sei ein Kreisprozess, der entweder vollständig aus ausführbaren, nicht umkehrbaren Änderungen gebildet werde, oder welcher teils aus solchen Änderungen, teils aus umkehrbaren oder pseudoreversiblen Änderungen bestehe.

Ist T die absolute Temperatur des Systems während einer der elementaren Änderungen, die den Kreisprozess bilden, und ist dQ die während dieser Änderung entwickelte Wärme, so ist die Ungleichung von Clausius

$$\int \frac{dQ}{T} > 0 \tag{41}$$

erfüllt, in welcher sich das Integral über den ganzen Kreisprozess erstreckt.

Wir wollen die Folgerungen aus dieser Hypothese ziehen.

Gegeben sei eine ausführbare, nicht umkehrbare Änderung, welche vom darstellenden Punkte $0(\alpha_0, \beta_0, \ldots, \lambda_0, \mu_0, \ldots, \nu_0, T_0)$ bis zum Punkte $1(\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \mu_1, \ldots, \nu_1, T_1)$ geht.

Wir ziehen vom Punkte 0 aus eine Linie, längs welcher man beständig haben soll:

$$\alpha = \text{konst.}, \quad \beta = \text{konst.}, \ldots, \quad \lambda = \text{konst.},$$

$$A - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} = \text{konst.}, \quad B - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} = \text{konst.}, \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = \text{konst.},$$

$$M = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}, \ldots, \quad N = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}.$$

Diese Linie verfolgen wir bis zum Punkte 5, wo sie den einen der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$, also z. B. den Raum $\mathfrak{E}_\alpha$ trifft. Die Linie (5, 0) stellt dann eine umkehrbare Änderung dar.

Vom Punkte 5 aus ziehen wir eine Linie im Raume $\mathfrak{E}_\alpha$, längs deren man beständig haben mag:

$$\beta = \text{konst.}, \quad \ldots, \quad \lambda = \text{konst.},$$

$$B - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} = \text{konst.}, \quad \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = \text{konst.}$$

Diese Linie verfolgen wir bis zum Punkt 4, wo sie den natürlichen Zustandsraum trifft. Die Linie (4, 5) stellt dann eine pseudoreversible Änderung dar.

Ebenso lassen wir vom Punkt 1 eine Linie ausgehen, längs welcher man beständig hat:

$$\alpha = \text{konst.}, \quad \beta = \text{konst.}, \quad \ldots, \quad \lambda = \text{konst.},$$

$$A - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} = \text{konst.}, \quad B - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} = \text{konst.}, \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = \text{konst.},$$

$$M = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu}, \ldots, \quad N = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}.$$

Diese Linie verfolgen wir bis zum Punkt 2, wo sie den einen der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$, also zum Beispiel den Raum $\mathfrak{E}_\beta$ trifft. Die Linie (1, 2) stellt dann eine umkehrbare Änderung dar.

Vom Punkte 2 aus ziehen wir eine Linie, welche vollständig im Raume $\mathfrak{E}_\beta$ liege und längs deren man beständig haben mag

$$\alpha = \text{konst.}, \quad \gamma = \text{konst.}, \ldots, \quad \lambda = \text{konst.},$$

$$A - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} = \text{konst.}, \quad C - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \gamma} = \text{konst.}, \ldots, \quad L - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \lambda} = \text{konst.}$$

Diese Linie verfolgen wir bis zum Punkte 3, wo sie den natürlichen Zustandsraum trifft. Die Linie (2, 3) stellt dann eine pseudoreversible Änderung dar.

Schliesslich verbinden wir den Punkt 3 mit dem Punkte 4 durch eine Linie, welche vollständig im natürlichen Zustandsraume gezogen ist. Die Linie (3, 4) stellt dann eine pseudoreversible Änderung dar.

Jetzt betrachten wir den Kreisprozess (0, 1, 2, 3, 4, 5, 0). Er enthält:

Zwei umkehrbare Änderungen (1, 2) und (5, 0);

Drei pseudoreversible Änderungen (2, 3), (3, 4), (4, 5);

Schliesslich eine ausführbare, nicht umkehrbare Änderung (0, 1).

Für einen solchen Kreisprozess muss man also haben:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0,$$

welche Ungleichung man auch ausführlicher schreiben kann:

$$\int_{(0,1)} \frac{dQ}{T} + \int_{(1,2,\ldots,5,0)} \frac{dQ}{T} > 0. \tag{42}$$

Da aber die Änderung (1, 2, 3, 4, 5, 0) insgesamt umkehrbar oder pseudoreversibel ist, so ist die Gleichung (38) für jedes Element dieser Änderung gültig, so dass man schreiben kann:

$$\int_{(1,2,\ldots,5,0)} \frac{dQ}{T} = \Sigma_1 - \Sigma_0.$$

Aus der Ungleichung (42) wird also

$$\int_{(0,1)} \frac{dQ}{T} + \Sigma_1 - \Sigma_0 > 0,$$

was sich auch schreiben lässt:

$$\int_{(0,1)} \left(\frac{dQ}{T} + d\Sigma\right) > 0.$$

Diese Ungleichung muss für jede ausführbare und nicht umkehrbare Änderung erfüllt sein. Daraus kann man folgendes Theorem ableiten:

Für jede ausführbare und nicht umkehrbare elementare Änderung hat man die Ungleichung

$$\frac{dQ}{T} + d\Sigma > 0. \tag{43}$$

Bei den Systemen ohne dauernde Änderungen hat **Clausius** der Grösse

$$dP = \frac{dQ}{T} - dS$$

den Namen einer **unkompensierten Verwandlung** gegeben, wobei S die Entropie des Systemes bedeutet. Wir wollen diese Definition auf Systeme mit dauernden Änderungen ausdehnen und **unkompen-**

sierte Verwandlung die Grösse

$$dP = \frac{dQ}{T} - d\Sigma \tag{44}$$

nennen.

Mittels dieser Definition lässt sich das vorstehende Theorem in folgender Weise aussprechen:

Jede ausführbare, nicht umkehrbare Änderung ist von einer positiven unkompensierten Verwandlung begleitet.

Betrachten wir insbesondere eine ausführbare, nichtumkehrbare, isotherme Änderung. Die Ungleichung (43) ergiebt in Verbindung mit der stets gültigen Gleichung

$$EdQ = -EdU + d\mathfrak{W}_e$$

die Gleichung:

$$d\mathfrak{W}_e - EdU + ETd\Sigma = 0$$

oder auch infolge der Gleichung (40) und mit Rücksicht darauf, dass die Änderung isotherm ist:

$$d\mathfrak{W}_e - dF > 0. \tag{45}$$

Ist eine elementare Änderung ausführbar, nicht umkehrbar und isotherm, so ist sie von einer unkompensierten Arbeit ($d\mathfrak{W}_e - dF$) begleitet, welche stets positiv ist.

§ 11. Bewegung eines Systems, welches dauernde Änderungen zulässt.

Bisher haben wir die ausführbaren Änderungen eines Systems untersucht, welche nach unserer Definition in § 1 gewisse Reihenfolgen von Gleichgewichtszuständen sind. Nunmehr wollen wir die reellen Änderungen des Systems untersuchen.

Um die Aufgabe nicht unnütz zu komplizieren, wollen wir uns auf die Untersuchung des Falles beschränken, wo die passiven Widerstände alle gleich 0 sind, und wir wollen zunächst folgendermassen festsetzen, was wir hierunter verstehen:

Wenn in einem Systeme ohne dauernde Änderungen die passiven Widerstände alle gleich 0 sind, so sind die Statik und die Dynamik dieses Systemes miteinander durch das Prinzip von d'Alembert verknüpft. Dieses Prinzip bringt nachstehende Folgerung mit sich:

Gegeben sei eine **reelle** elementare Änderung, welche das System unter den äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, N$ erleidet. $\mathfrak{T}$ sei die lebendige Kraft des Systems. $d\alpha, d\beta, \ldots, dv, dT$

seien die Veränderungen der normalen, den Systemzustand bestimmenden Variablen. Man hat dann eine **ausführbare** elementare Änderung, wenn man die Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$ um $d\alpha, d\beta, \ldots, d\nu, dT$ verändert, während die äusseren Bedingungen folgende zugehörige Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} &A+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\alpha}{dt}},\\ &B+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\beta}{dt}},\\ &\cdots\cdots\cdots\\ &N+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \nu}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\nu}{dt}}. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Jetzt denken wir uns ein System mit dauernden Änderungen. Die Voraussetzung, dass die passiven Widerstände darin alle gleich 0 sind, ist für uns gleichbedeutend mit der Voraussetzung, dass der vorstehende Satz auf dieses System anwendbar ist.

Wir nehmen nun ein in Bewegung befindliches System und betrachten die elementare Änderung, welche es zwischen den Augenblicken t und $(t+dt)$ erfährt. Infolge der Gleichungen (5) und (3) und des vorstehenden Prinzipes können wir für diese Änderung schreiben:

$$\left.\begin{aligned} &d\left(A+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\alpha}{dt}}\right)=\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha^2}d\alpha+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial \nu}d\nu+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \alpha \partial T}dT+g_\alpha|d\alpha|,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &d\left(L+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\lambda}{dt}}\right)=\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \alpha}d\alpha+\cdots+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial \nu}d\nu+\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \lambda \partial T}dT+g_\lambda|d\lambda|, \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

$$\left.\begin{aligned} &M+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \mu}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\mu}{dt}}=\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mu},\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &N+\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \nu}-\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \frac{d\nu}{dt}}=\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \nu}. \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

In den Gleichungen (47) hat man:

$$\left.\begin{aligned} g_\alpha &= g_\alpha\left[\alpha,\beta,\ldots,\nu,\left(A+\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\frac{d\alpha}{dt}}\right),\ldots,\left(N+\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\nu}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\frac{d\nu}{dt}}\right),T\right],\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ g_\lambda &= g_\lambda\left[\alpha,\beta,\ldots,\nu,\left(A+\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\frac{d\alpha}{dt}}\right),\ldots,\left(N+\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\nu}-\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\frac{d\nu}{dt}}\right),T\right]. \end{aligned}\right\} \quad (49)$$

Dies sind die Gleichungen, die man zu betrachten hat, wenn man die dauernden Änderungen mit Hilfe einer dynamischen Methode untersuchen will, wenn man also zum Beispiel aus den Schwingungen eines Drahtes die Torsionsgesetze dieses Drahtes ableiten will, wie es zuerst Coulomb[1]) und später Berson und Bouasse[2]) gethan haben.

Aus der gegebenen Definition kann man leicht ableiten, dass in einem in Bewegung befindlichen Systeme, das zu dauernden Änderungen fähig ist, welches aber keinen passiven Widerstand besitzt, jede elementare Änderung die Gleichung

$$\frac{dQ}{T}-d\Sigma=dP \quad (44)$$

erfüllt, worin dP eine Grösse ist, welche gleich 0 ist, wenn die Parameter α, β, ..., λ während der betrachteten Änderung konstant bleiben, und welche in jedem anderen Falle positiv ist.

Ausserdem hat man für ein solches System die allgemeine Gleichung:

$$E\,dQ+d\mathfrak{T}=-E\,dU+d\mathfrak{W}_e. \quad (50)$$

Diese Gleichungen werden uns gestatten, eine hinreichende, wenn auch nicht notwendige, Bedingung für die Beständigkeit eines natürlichen Zustandes anzugeben.

§ 12. Kriterium für die Beständigkeit eines natürlichen Zustandes.

Gegeben sei ein natürlicher Zustand. a, b, ..., n, ϑ seien die Werte der bevorzugten Variablen in diesem natürlichen Zustande. $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{N}$ seien die Werte der äusseren Bedingungen. Wir haben:

$$\mathcal{A}=\frac{\partial F}{\partial a},\ \mathcal{B}=\frac{\partial F}{\partial b},\ \ldots,\ \mathcal{L}=\frac{\partial F}{\partial l},\ \mathcal{M}=\frac{\partial F}{\partial m},\ \ldots,\ \mathcal{N}=\frac{\partial F}{\partial n}. \quad (27)$$

Diese Gleichungen lassen sich in einer anderen Form schreiben.

[1]) Biot, Traité de physique expér. I, 482 ff.

[2]) Berson und Bouasse, Compt. rend. **119**, 48 (1894).

Wir betrachten die folgende Funktion von $\alpha, \beta, \ldots, \nu, T$:

$$\Phi = F - \mathcal{A}\alpha - \mathcal{B}\beta - \cdots - \mathcal{N}\nu, \tag{51}$$

worin $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$ als Konstanten betrachtet werden. Bei der Temperatur T und unter den äusseren Bedingungen $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$ wird das System im natürlichen Zustande sein, wenn die bevorzugten Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ die durch folgende Gleichungen bestimmten Werte $a, b, \ldots, n$ haben:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a} = 0, \frac{\partial \Phi}{\partial b} = 0, \ldots, \frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0. \tag{52}$$

An diesen Satz wollen wir das folgende Theorem knüpfen:

Entspricht der gegebene natürliche Zustand einem Minimum der Funktion Φ mit den alleinigen Variablen $\alpha, \beta, \ldots, \nu$, so ist dieser natürliche Zustand ein beständiger bei einem System mit **physikalisch** konstant gehaltener Temperatur und unter **physikalisch** konstant gehaltenen äusseren Bedingungen.

Wir wollen jetzt in genauer Weise die Bedeutung entwickeln, die diesem Theoreme zukommt.

Die Temperatur physikalisch konstant und gleich ϑ halten heisst: die unvermeidlichen Temperaturschwankungen um den Wert ϑ herum zwangsweise zwischen den beiden genügend engen Grenzen T' und T'' halten, wobei die Entfernung zwischen diesen Grenzen an absolutem Wert um so kleiner ist, je vollkommener die angewandten experimentellen Mittel zur Temperaturregulierung sind.

Die äusseren Bedingungen physikalisch konstant und bezüglich gleich $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$, halten heisst ebenso: die unvermeidlichen Schwankungen der äusseren Bedingungen um die Werte $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$ herum zwangsweise zwischen den genügend engen bezüglichen Grenzen A' und A'', B' und B'', $\ldots$, N' und N'' halten, wobei die Entfernung zwischen diesen Grenzen um so kleiner ist, je vollkommener die angewandten experimentellen Reguliermittel sind.

Den absoluten Werten der Entfernungen $(\alpha - a)$, $(\beta - b)$, $\ldots$, $(\nu - n)$ mögen die oberen Grenzwerte $D_\alpha, D_\beta, \ldots, D_\nu$ entsprechen.

Den absoluten Werten von

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt},$$

mögen obere Grenzwerte $v_\alpha, v_\beta, \ldots, v_\nu$ entsprechen.

Wir wollen annehmen, dass, so sehr auch diese Grenzwerte sich der 0 nähern mögen, es stets möglich sei:

1. die absoluten Anfangswerte $|\alpha_0 - a|$, $|\beta_0 - b|, \ldots, |\nu_0 - n|$ der Entfernungen $(\alpha - a)$, $(\beta - b)$, $\ldots$, $(\nu - n)$ genügend klein zu wählen,

2. die absoluten Anfangswerte

$$\left|\frac{d\alpha}{dt}\right|_0, \quad \left|\frac{d\beta}{dt}\right|_0, \quad \ldots, \quad \left|\frac{d\nu}{dt}\right|_0$$

der Geschwindigkeiten

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$$

genügend klein zu wählen,

3. die absoluten Werte

$$|T'' - T'|, |A'' - A'|, |B'' - B'|, \ldots, |N'' - N'|$$

genügend klein zu wählen,

so dass die absoluten Werte der Grössen

$$(\alpha - a), (\beta - b), \ldots, (\nu - n), \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$$

stets kleiner als ihre bezüglichen Grenzwerte

$$D_a, D_\beta, \ldots, D_\nu, v_a, v_\beta, \ldots, v_\nu$$

bleiben.

Wir werden sagen, dass der natürliche Zustand $(a, b, \ldots, n, \vartheta)$ ein beständiger Zustand des Systems ist.

Unter Voraussetzung dieser Definition gehen wir nun an den Beweis unseres Theorems:

Sind die Grenzen $D_a, D_\beta, \ldots, D_\nu, v_a, v_\beta, \ldots, v_\nu$ gegeben, so ist es offenbar für unsere Beweisführung gestattet, einige von ihnen durch kleinere Grenzwerte zu ersetzen. Infolge dieser Bemerkung wird man sich diese Grenzen immer so gewählt denken können, dass die folgende Voraussetzung gültig ist:

Jedesmal wenn eine oder mehrere der Grössen

$$\alpha, \beta, \ldots, \nu, \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$$

an absolutem Werte ihren bezüglichen Grenzen $D_a, D_\beta, \ldots, D_\nu, v_a, v_\beta \ldots, v_\nu$ gleich werden, während die übrigen an absolutem Werte unter ihren bezüglichen Grenzwerten bleiben, so übertrifft die Grösse

$$\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \nu, \vartheta) + \mathfrak{T}$$

die Grösse

$$\Phi(a, b, \ldots, n, \vartheta)$$

um eine positive Grösse, welche einen unteren, von Null verschiedenen Grenzwert Δ hat, also:

$$\Phi(\alpha, \beta, \ldots, \nu, \vartheta) + \mathfrak{T} - \Phi(a, b, \ldots, n, \vartheta) \geqq \Delta, \qquad (53)$$

Unter dieser Voraussetzung betrachten wir nun die Änderung, welche das System vom Augenblicke t_0 an bis zum Augenblicke t er-

fährt, und ermitteln die notwendig positive, unkompensierte Verwandlung

$$\int\left(\frac{dQ}{T}-d\Sigma\right),$$

welche dieser Anderung entspricht.

Infolge der Gleichung (50) haben wir:

$$E\int\left(\frac{dQ}{T}-d\Sigma\right)=-\int\frac{d(E(U-T\Sigma))}{T}-E\int\Sigma\frac{dT}{T}$$
$$-\int\frac{d\mathfrak{T}}{T}+\int\frac{Ad\alpha+Bd\beta+\ldots+Ndv}{T}.$$

Diese Gleichung lässt sich leicht in folgende Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
E\int\left(\frac{dQ}{T}-d\Sigma\right)&=-\frac{1}{\vartheta}\left[\Phi(\alpha_1,\beta_1,\ldots,\nu_1,\vartheta)+\mathfrak{T}_1\right] && \text{(I)}\\
&\quad+\frac{1}{\vartheta}\left[\Phi(\alpha_0,\beta_0,\ldots,\nu_0,T_0)+\mathfrak{T}_0\right] && \text{(II)}\\
&-\frac{1}{\vartheta}\left[\Phi(\alpha_1,\beta_1,\ldots,\nu_1,T_1)-\Phi(\alpha_1,\beta_1,\ldots,\nu_1,\vartheta)\right] && \text{(III)}\\
&+\int\left(\frac{1}{\vartheta}-\frac{1}{T}\right)(dF+d\mathfrak{T}) && \text{(IV)}\\
&+\int\left[\left(\frac{A}{T}-\frac{\mathfrak{A}}{\vartheta}\right)d\alpha+\left(\frac{B}{T}-\frac{\mathfrak{B}}{\vartheta}\right)d\beta+\cdots+\left(\frac{N}{T}-\frac{\mathfrak{N}}{\vartheta}\right)dv\right] && \text{(V)}\\
&-E\int\frac{\Sigma}{T}dT. && \text{(VI)}
\end{aligned}\right\}\quad(54)$$

Es ist klar, dass man jedem der Ausdrücke (III), (IV), (V), (VI) einen beliebig kleinen Wert erteilen kann, wenn man die absoluten Werte der Entfernungen

$$(T''-T'),\ (A''-A'),\ (B''-B'),\ \ldots,\ (N''-N')$$

genügend klein wählt. Man kann auch die Anfangswerte der Abstände $(\alpha-a)$, $(\beta-b)$, . . ., $(\nu-n)$ und die anfängliche lebendige Kraft genügend klein wählen, so dass

$$\frac{1}{\vartheta}\left[\Phi(\alpha_0,\beta_0,\ldots,\nu_0,T_0)+\mathfrak{T}_0\right]$$

an absolutem Wert beliebig wenig von

$$\frac{\Phi(a,b,\ldots,n,\vartheta)}{\vartheta}$$

verschieden ist. Die Gleichung (54) lässt sich also schreiben:

$$E\int\left(\frac{dQ}{T}-d\Sigma\right)=\varepsilon+\frac{1}{\vartheta}\left[\Phi(a,b,\ldots,n,\vartheta)-\Phi(\alpha_1,\beta_1,\ldots,\nu_1,\vartheta)-\mathfrak{T}_1\right], \quad (55)$$

worin ε eine Grösse ist, deren absoluten Wert man beliebig klein machen kann. Besonders kann man sich so einrichten, dass ε an absolutem Wert sicher kleiner als $\frac{\Delta}{\vartheta}$ wird, nur vorausgesetzt, dass keine der Grössen

$$(\alpha_1-a),\ \ldots,\ (\nu_1-n),\ \frac{d\alpha_1}{dt},\ \ldots,\ \frac{d\nu_1}{dt}$$

ihre bezügliche Grenze $D_a,\ldots,\ D_\nu,\ v_a,\ldots,\ v_\nu$ überschreitet.

Unter diesen Bedingungen ist man sicher, dass keine dieser Grössen jemals ihren Grenzwert erreicht, denn wenn eine oder mehrere von ihnen ihre bezüglichen Grenzen erreichen würden, so wäre nach der Ungleichung (53) das zweite Glied der Gleichung (55) negativ, während das erste Glied notwendig positiv ist.

Das oben ausgesprochene Theorem ist somit bewiesen. Bei der Temperatur ϑ und unter den äusseren Bedingungen $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{N}$ kann sich also das System in einem natürlichen Zustande a, b, ..., n befinden, der durch die Gleichungen (52) bestimmt wird. Dieser Zustand ist sicher beständig, wenn der quadratische Ausdruck:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial a^2}\mathfrak{a}^2+\frac{\partial^2\Phi}{\partial b^2}\mathfrak{b}^2+\cdots+\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\mathfrak{n}^2+2\sum\frac{\partial^2\Phi}{\partial p\partial q}\mathfrak{p}\mathfrak{q} \quad (56)$$

eine bestimmte positive Form ist, worin p und q zwei beliebige von den Grössen a, b, ..., n sind.

Nach der Definition der Funktion Φ in Gleichung (51) lässt sich dieser Satz auch noch in folgender Weise aussprechen:

Der betrachtete Zustand ist sicher beständig, wenn der quadratische Ausdruck:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial a^2}\mathfrak{a}^2+\frac{\partial^2 F}{\partial b^2}\mathfrak{b}^2+\cdots+\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\mathfrak{n}^2+2\sum\frac{\partial^2 F}{\partial p\partial q}\mathfrak{p}\mathfrak{q} \quad (56^a)$$

eine bestimmte positive Form ist.

Anstatt einen natürlichen Zustand zu betrachten, kann man sich einen Systemzustand denken, der den Räumen $\mathcal{E}_\beta$, ..., $\mathcal{E}_\lambda$, aber nicht dem Raume $\mathcal{E}_\alpha$ angehört, und auf ihn analoge Schlüsse anwenden.

Bei gegebener Temperatur ϑ und gegebenen äusseren Bedingungen $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{N}$ kann man einen solchen Zustand durch beliebige Wahl des Wertes a der Variablen α erhalten. Die Werte b, ..., n der andern Variablen β, ..., ν sind dann bestimmt durch die Gleichungen:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial b}=0,\ \ldots,\ \frac{\partial\Phi}{\partial n}=0. \quad (57)$$

Wir lassen die Bedingung A so sich ändern, dass der Parameter α einen physikalisch konstanten Wert a behält, während zugleich auch die Temperatur T und die äusseren Bedingungen $B, \ldots, N$ physikalisch konstante Werte behalten. Der betrachtete Zustand ist dann beständig, wenn der quadratische Ausdruck

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial b^2} \mathfrak{b}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q} \tag{58}$$

eine bestimmte positive Form ist, wobei p und q zwei beliebige von den Grössen $b, \ldots, n$ sind. Diese Form lässt sich auch noch schreiben:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial b^2} \mathfrak{b}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial p \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q}. \tag{58a}$$

Fährt man so fort, so kommen wir schliesslich zu den Zuständen, welche einem einzigen der Räume $\mathfrak{E}_\alpha, \mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$ —, zum Beispiel dem Raume $\mathfrak{E}_\alpha$, — angehören. Bei gegebener Temperatur ϑ und gegebenen äusseren Bedingungen $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$ erhält man einen solchen Zustand, wenn man die Werte $b, \ldots, l$ der Variablen $\beta, \ldots, \lambda$ nach Belieben wählt und dann die Werte $a, m, \ldots, n$ von $\alpha, \mu, \ldots, \nu$ durch die Gleichungen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial m} = 0, \ldots, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0 \tag{59}$$

bestimmt.

Wir denken uns nun die Temperatur T und die äusseren Bedingungen $A, M, \ldots, N$ physikalisch konstant gehalten, während die äusseren Bedingungen $B, \ldots, L$ sich so ändern sollen, dass die Parameter $\beta, \ldots, \lambda$ physikalisch konstant und gleich $b, \ldots, l$ bleiben. Unter diesen Verhältnissen wird der betrachtete Zustand beständig sein, wenn der quadratische Ausdruck

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial a^2} \mathfrak{a}^2 + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial m^2} \mathfrak{m}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q} \tag{60}$$

eine bestimmte positive Form ist, worin p und q zwei beliebige von den Buchstaben $a, m, \ldots, n$ sind. Diese Form lässt sich noch schreiben

$$\frac{\partial^2 F}{\partial a^2} \mathfrak{a}^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \mathfrak{m}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial p \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q}. \tag{60a}$$

Schliesslich kommen wir jetzt zur Betrachtung eines beliebigen Systemzustandes. Bei gegebenem Werte ϑ der Temperatur T und bei gegebenen Werten $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$, der äusseren Bedingungen erhalten

wir einen solchen Zustand, indem wir die Werte $a, b, \ldots, l$ der Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ nach Belieben wählen und die Werte $m, \ldots, n$ der Parameter $\mu, \ldots, \nu$ durch die Beziehungen

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m} = 0, \ldots, \frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0 \tag{61}$$

bestimmen.

Denken wir uns nun die Temperatur T und die Bedingungen $M, \ldots, N$ physikalisch konstant gehalten, während die äusseren Bedingungen $A, B, \ldots, L$ sich so ändern mögen, dass die Parameter $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ physikalisch konstante Werte behalten. Der betrachtete Zustand wird beständig sein, wenn der quadratische Ausdruck

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial m^2} \mathfrak{m}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \, \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q} \tag{62}$$

eine bestimmte positive Form ist, worin p und q zwei beliebige von den Buchstaben $m, \ldots, n$ sind. Diese Form lässt sich auch schreiben:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \mathfrak{m}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial p \, \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q}, \tag{62a}$$

oder auch noch infolge der Gleichung (35), welche F definiert,

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial m^2} \mathfrak{m}^2 + \cdots + \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial n^2} \mathfrak{n}^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 \mathfrak{f}}{\partial p \, \partial q} \mathfrak{p}\mathfrak{q}. \tag{62b}$$

Man wird bemerken, dass der quadratische Ausdruck (62b), wenn die im § 4 ausgesprochene Hypothese erfüllt ist, gewiss eine bestimmte positive Form ist, so dass jeder Gleichgewichtszustand des Systems beständig ist, wenn man die Parameter $\alpha, \beta, \ldots \lambda$ als physikalisch konstant gehalten voraussetzt.

§ 13. Gesetz der isothermen Verschiebung des natürlichen Zustandes.

Gegeben sei ein natürlicher Zustand $a, b, \ldots n, \vartheta, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots \mathcal{N}$, und wir setzen voraus, dass der quadratische Ausdruck (56a) eine bestimmte positive Form sei. Der fragliche Zustand ist dann ein beständiger.

Wir denken uns die Temperatur ϑ konstant gehalten und die äusseren Bedingungen um $d\mathcal{A}, d\mathcal{B}, \ldots, d\mathcal{N}$ geändert. Die dem natürlichen Zustand entsprechenden Werte von $\alpha, \beta, \ldots, \nu$ ändern sich um $da, db, \ldots dn$.

Die Gleichungen (27) ergeben beim Differentieren die Gleichungen:

$$d\mathcal{A} = \frac{\partial^2 F}{\partial a^2}\, da + \frac{\partial^2 F}{\partial a\, \partial b} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial a\, \partial n}\, dn,$$

$$d\mathcal{B} = \frac{\partial^2 F}{\partial b\, \partial a}\, da + \frac{\partial^2 F}{\partial b^2} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial b\, \partial n} dn,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$d\mathcal{N} = \frac{\partial^2 F}{\partial n\, \partial a}\, da + \frac{\partial^2 F}{\partial n\, \partial b} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} dn.$$

Multiplizieren wir die beiden Glieder der ersten Gleichung mit da, die beiden Glieder der zweiten Gleichung mit $db, \ldots$, die beiden Glieder der letzten Gleichung mit dn und addieren wir die so erhaltenen Gleichungen Glied für Glied, so erhalten wir:

$$d\mathcal{A}\, da + d\mathcal{B}\, db + \cdots + d\mathcal{N}\, dn$$

$$= \frac{\partial^2 F}{\partial a^2} da^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial b^2} db^2 + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} dn^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial p\, \partial q} dp\, dq.$$

Erinnert man sich, dass der quadratische Ausdruck (56[a]) eine bestimmte positive Form ist, so sieht man, dass man hat:

$$d\mathcal{A}\, da + d\mathcal{B}\, db + \cdots + d\mathcal{N}\, dn > 0. \qquad (63)$$

Diese Ungleichung bildet das Gesetz der isothermen Verschiebung des natürlichen Zustandes. Man sieht, dass man dieses Gesetz auf die beständigen natürlichen Zustände beschränken muss.

Man kann offenbar ein ähnliches Gesetz nicht nur für einen natürlichen Zustand, sondern auch für einen Zustand aussprechen, der gleichzeitig den Räumen $\mathcal{E}_\beta, \ldots, \mathcal{E}_\lambda$ nicht aber dem Raume $\mathcal{E}_\alpha$ angehört. Man muss nur dafür sorgen, dass man beim Übergange aus einem dieser Zustände in einen unendlich naheliegenden nicht allein die Temperatur, sondern auch noch den Parameter α konstant hält.

Schliesslich wird man bei der weiteren Entwicklung von Theoremen dieser Art zu einer Ungleichung gelangen, welche der Ungleichung (63) ähnlich ist und für die Verschiebung eines beständigen Zustandes gilt, der dem einzigen Raume $\mathcal{E}_\alpha$ angehört. Man muss dann nur beim Übergange aus einem solchen Zustande in einen anderen ebensolchen und unendlich nahen Zustand nicht allein die Temperatur, sondern auch die Werte der Parameter $\beta, \ldots, \lambda$ konstant halten.

§ 14. Gesetz der Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturänderung.

Gegeben sei ein natürlicher Zustand $a, b, \ldots, n, \vartheta, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{N}$, für welchen der quadratische Ausdruck (56ª) eine bestimmte positive Form sei, das heisst ein beständiger natürlicher Zustand. Man betrachte eine pseudoreversible Änderung, welche im natürlichen Zustandsraume beschrieben wird und folgenden Bedingungen unterworfen sei:

1. Die Temperatur ϑ ändere sich um $d\vartheta$.

2. Einige von den Parametern $a, b, \ldots, n$ sollen konstante Werte behalten.

3. Die äusseren Bedingungen, welche den sich ändernden Parametern entsprechen, sollen konstante Werte behalten.

Unter diesen Verhältnissen hat man

$$(R_a da + R_b db + \cdots + R_n dn) d\vartheta > 0, \tag{64}$$

worin $R_a, R_b, \ldots, R_n$ die Werte sind, welche im betrachteten natürlichen Zustand von den in den Gleichungen (11) definierten Grössen $R_a, R_\beta, \ldots, R_\nu$ eingenommen werden.

Nehmen wir beispielsweise an, dass der Parameter a einer der sich ändernden Parameter sei. Die Bedingung $\mathcal{A}$ wird dann also konstant bleiben.

Die erste der Gleichungen (27) giebt dann differentiert:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial a^2} da + \frac{\partial^2 F}{\partial a \partial b} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial a \partial n} dn + \frac{\partial^2 F}{\partial a \partial \vartheta} d\vartheta = 0.$$

Aus dieser Gleichung und den anderen analogen kann man ohne Mühe folgende neue ableiten:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial a \partial \vartheta} da + \frac{\partial^2 F}{\partial b \partial \vartheta} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n \partial \vartheta} dn\right) d\vartheta$$
$$+ \frac{\partial^2 F}{\partial a^2} da^2 + \frac{\partial^2 F}{\partial b^2} db^2 + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} dn^2 + 2 \sum \frac{\partial^2 F}{\partial p \partial q} dp\, dq = 0.$$

Wenn man sich erinnert, dass der quadratische Ausdruck (56ª) eine bestimmte positive Form ist, so erhält man aus dieser Gleichung die Ungleichung

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial a \partial \vartheta} da + \frac{\partial^2 F}{\partial b \partial \vartheta} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n \partial \vartheta} dn\right) d\vartheta < 0.$$

Andererseits aber ergeben die Gleichungen (38) und (39) für eine pseudoreversible Änderung die Gleichung

$$\frac{E}{\vartheta}(R_a da + R_b db + \cdots + R_n dn)$$
$$= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial a \partial \vartheta} da + \frac{\partial^2 F}{\partial b \partial \vartheta} db + \cdots + \frac{\partial^2 F}{\partial n \partial \vartheta} dn\right).$$

Diese Gleichung giebt in Verbindung mit der vorstehenden Ungleichung die Ungleichung (64), die zu beweisen war.

Das Theorem von der Verschiebung des natürlichen Zustandes durch Temperaturveränderung muss auf die beständigen natürlichen Zustände beschränkt werden.

Man kann ein analoges Theorem aussprechen und ableiten für die Verschiebung eines beständigen Systemzustandes, welcher zu den Räumen $\mathfrak{E}_\beta, \ldots, \mathfrak{E}_\lambda$, nicht aber zum Raume $\mathfrak{E}_a$ gehört. Man muss dabei aber dafür sorgen, dass der Parameter α während der Verschiebung den konstanten Wert a behält.

Fährt man so fort, so kommt man schliesslich zur Aufstellung und Ableitung eines analogen Theorems für einen beständigen Systemzustand, welcher nur dem einzigen Raume $\mathfrak{E}_a$ angehört. Man muss dabei aber dafür sorgen, dass während der Verschiebung die Parameter $\beta, \ldots, \lambda$ ihre bezüglichen Werte $b, \ldots, l$ konstant beibehalten.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass man für die natürlichen Zustände, welche beständig sind, Sätze aufstellen kann, welche in jedem Punkte den Sätzen ähnlich sind, die seit langer Zeit für beständige Gleichgewichtszustände von Systemen ohne dauernde Änderungen bekannt sind. Meine Untersuchung scheint mir daher ein neues Licht auf die Beziehungen zu werfen, welche zwischen der klassischen Thermodynamik und der Theorie der dauernden Änderungen, wie ich sie in den beiden vorangehenden Abhandlungen entwickelt habe, bestehen.

Ueber die Löslichkeit überkalteter Flüssigkeiten.

Von

Ludwig Bruner.

In einer früheren Mitteilung[1]) sprach ich die Behauptung aus, dass die Löslichkeit einer überkalteten Flüssigkeit grösser sein muss, als die Löslichkeit desselben festen Stoffes bei gleicher Temperatur. Diese Behauptung ist eine unmittelbare Folge eines von Ostwald ausgesprochenen allgemeinen energetischen Prinzips, das dem Inhalt nach identisch ist mit dem Prinzip vom ausgeschlossenem Perpetuum mobile, nämlich: Zwei Systeme, die mit einem dritten im Gleichgewicht sind, sind auch im Gleichgewicht miteinander. Also auch umgekehrt: Zwei Systeme, die nicht im Gleichgewicht sind, können auch mit einem dritten nicht zugleich im Gleichgewicht sein.

Um die Richtigkeit des ausgesprochenen Satzes experimentell nachzuweisen, habe ich damals die Löslichkeit überkalteten Natriumhyposulfits im wässerigen Alkohol gemessen und sie mit der Löslichkeit des festen Salzes verglichen. Obgleich die Löslichkeit des überkalteten Salzes grösser gefunden wurde, konnte das Resultat keine unbedingte Geltung haben, da es sich hier um verwickelte Gleichgewichte dreier Molekülarten ($Na_2S_2O_3$, H_2O, $C_2H_5.OH$) handelte. Auch hat Parmentier[2]) später beim Lösen von $Na_2S_2O_3.5H_2O$ im wässerigen Alkohol viel verwickeltere Verhältnisse gefunden, als ich sie vorher angenommen habe.

Ich bin jetzt in der Lage Beobachtungen an einem Stoff mitzuteilen, die vollkommen einwandsfrei und zugleich leicht auszuführen sind. Hydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 47°) schmilzt unter Wasser bei 38° und wird von heissem Wasser verhältnismässig leicht aufgenommen. Lässt man eine heiss gesättigte Hydrozimtsäurelösung langsam erkalten, so scheidet sich die Säure in Form kleiner flüssiger Tropfen aus. Das System: überkaltete Säure-Lösung, lässt sich bei Zimmertemperatur beliebig lange erhalten[3]). Wird etwas von der Lösung herauspipettiert

---

[1]) Compt. rend. **120**, 26. [2]) Compt. rend. **122**, 3.

[3]) Auf das sehr bequeme Handhaben der Hydrozimtsäure hat mich eine Angabe in einer synthetischen Arbeit Kiesows und Fittigs (Lieb. Ann. **156**, 245) aufmerksam gemacht.

und behufs Befreiung von anhaftenden Flüssigkeitstropfen durch einen Wattepfropfen filtriert, so kann man in dem absolut klaren Filtrat durch Einwerfen eines Krystalls der festen Säure oder durch mehrmalige Stösse die Krystallisation fester Säure hervorrufen. Die in Bezug auf flüssige Säure gesättigte Lösung ist also in Bezug auf die feste Säure übersättigt. Der Versuch ist so leicht auszuführen, dass er als Vorlesungsexperiment dienen kann. Dass die flüssige Säure unter Wasser als überkaltete anzusehen ist, ist daraus ersichtlich, dass sie durch einen Krystall fester Säure zum sofortigen Erstarren gebracht werden kann.

Ich habe auch die Löslichkeiten fester und überkalteter Säure im Wasser bei 19° direkt alkalimetrisch gemessen und gefunden:

$T = 19{\cdot}0°$. Zur Neutralisation 5 cm^3 gesättigter Lösung:

über flüssige überkühlte Säure	15·35 cm^3 $^1/_{50}$-norm. *NaHO*
über feste Säure	11·2 cm^3 $^1/_{50}$-norm. *NaHO*.

Bei etwa 0° werden direkte Löslichkeitsbestimmungen unmöglich, da die überkühlte Säure allzuleicht erstarrt. Ähnliche Erscheinungen habe ich auch an wässerigen Thymollösungen beobachtet. Bringt man das unter Wasser überkühlte Thymol zum Erstarren, so scheiden sich in der Lösung glänzende Splitter festen Thymols. Für den festen Stoff ist also die für den flüssigen gesättigte Lösung übersättigt. Diese an Hydrozimtsäure beobachteten Erscheinungen sind ganz analog denjenigen, die Alexejew[1]) an Benzoë- und Salicylsäure gefunden, jedoch missverstanden hat. Für Salicylsäure berichtet z. B. Alexejew, dass bei 80° die für feste Säure gesättigte Lösung 2·9 % erhält, die Lösung aber, die vorher über 100° erhitzt war und flüssige Säure ausschied, 8 %. Er folgert daraus, dass bei derselben Temperatur ein Körper sich besser im flüssigen, als im festen Zustande löst. Er entwickelt zugleich den Begriff von „isomeren"[2]) Lösungen, indem er annimmt, dass der gelöste Stoff in Lösung seinen Aggregatzustand behält. Was den ersten Schluss anbelangt, so ist er in der That richtig, so lange man mit Flüssigkeiten unterhalb des Schmelzpunktes zu thun hat, also mit überkalteten. Zwar bringt Alexejew nicht den direkten Nachweis, dass seine Säuren überkaltet gewesen sind, doch sagt er, dass sie bei niedrigeren Temperaturen unumgänglich erstarrten, wie das für Hydrozimtsäure bei etwa 0° zutrifft. Könnte man aber einen festen Körper überhitzen und seine Löslichkeit be-

[1]) Wied. Ann. **28**, 328.

[2]) Isomere Lösungen unterscheiden sich durch ihre Entstehungsweise, ihre Zersetzungstemperatur und ihre Zersetzungsprodukte: l. c. S. 338.

stimmen, so müsste man finden, dass seine Löslichkeit grösser ist, als die des geschmolzenen. Was dagegen die „Isomerie" der Lösungen anbetrifft, so ist vom jetzigen Standpunkt aus solche Annahme nicht stichhaltig; die „Isomerie" der Alexejewschen Lösungen kommt ja nur da zur Geltung, wo sich die Lösung in zwei Phasen trennt und gerade aufhört homogene Lösung zu sein. Die von Alexejew gefundenen Thatsachen sind durch die theoretisch geforderte und experimentell nachgewiesene grössere Löslichkeit überkalteter Stoffe eben zu erklären. Bei Temperaturen, wo der überkaltete Stoff metastabil[1]) ist, kann man nach Belieben gesättigte Lösungen über festen und flüssigen Stoff herstellen, wo die letzten konzentrierter sein müssen. Gelangt man in das Temperaturgebiet, wo der überkühlte Stoff labil ist, so werden die aus flüssigem Stoffe bereiteten Lösungen ausserordentlich leicht festen Stoff ausscheiden — falls keine besonderen Vorsichtsmassregeln vorgenommen werden — und man beobachtet die Alexejewsche „Umwandlung isomerer Lösungen".

Ich will noch hervorheben, dass man durch Löslichkeitsbestimmungen fester und überkalteter Stoffe ebenso zur Kenntnis der molekularen Schmelzwärme gelangen kann, wie dies J. Walker[1]) für feste und oberhalb des Schmelzpunktes geschmolzene Körper gezeigt hat.

Ich beabsichtige die diesbezüglichen Erscheinungen auch an anderen Stoffen weiter zu verfolgen.

---

[1]) Ostwald, Übersättigung und Überkaltung: Diese Zeitschr. (3) **22**, 289.
[2]) Diese Zeitschr. **5**, 193.

Krakau, II. chem. Laboratorium der Jagellonischen Universität.

Wärmeleitung und Ionenbewegung. II.

Von

G. Bredig.

Bereits in einer früheren Notiz[1]) habe ich auf eine einfache Beziehung zwischen Wärmeleitung und elektrischer Wanderungsgeschwindigkeit hingewiesen.

Im weiteren Verfolg dieses Gegenstandes war Gelegenheit geboten, die bisher bekannten Daten über Wärmeleitung von Salzlösungen einem stöchiometrischen Vergleiche zu unterziehen. Die experimentellen Daten von G. Jäger[2]) sind hierzu die vergleichbarsten.

Anstatt nach der wenig fruchtbaren Gewohnheit der Physiker die Wärmeleitung auf Gewichtsprozente zu beziehen, habe ich chemisch äquivalente Mengen nach bekannten Vorbildern verglichen.

In der wertvollen Abhandlung von Jäger bedeuten:

k' das Wärmeleitungsvermögen des Wassers,
k das Wärmeleitungsvermögen der Lösung,
p den Prozentgehalt der Lösung an Salz,
a eine für das Salz spezifische Konstante.

Nach Jäger ist

$$k = k'(1 - ap).$$

Setzt man $k' = 100$ und $p = 100$, so wird

$$k_{100} = 100 - a \cdot 10^4.$$

Ist m das Äquivalentgewicht des Salzes, so sei (bis auf weiteres) die „äquivalente Leitfähigkeit" v des gelösten Salzes definiert durch den Ausdruck:

$$v = mk_{100} = (100 - a \cdot 10^4) \cdot m.$$

Aus den Jägerschen Daten ergiebt sich nun folgende Tabelle:

	$a.10^5$	k_{100}	m	$v.10^{-2}$
KCl	400	60·0	74·5	44·7
KNO_3	347	65·3	101	66·0
$NaCl$	248	75·2	58·5	44·0
$NaNO_3$	235	76·5	85	65·0

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 228. [2]) Ber. d. Wien. Akad. **99** (1890).

	$a.10^5$	k_{100}	m	$\nu.10^{-2}$
$^1/_2 SrCl_2$	216	78·4	79·3	62·2
$^1/_2 Sr(NO_3)_2$	214	78·6	105·8	83·1
$^1/_2 MgCl_2$	488	51·2	47·5	24·3
$^1/_2 MgSO_4$	144	85·6	60·0	51·4
$^1/_2 ZnCl_2$	473	52·7	68·0	35·9
$^1/_2 ZnSO_4$	275	72·5	80·5	58·4
$^1/_2 CuSO_4$	272	72·8	79·8	58·0
$(^1/_2 H_2O$	—	100·0	9·0	9·0)

Ordnet man die Werte von ν nach Anionen und Kationen, so ergiebt sich für die untersuchten Salze der an sich schon wahrscheinliche Satz:

Die äquivalente Wärmeleitung ν ist eine additive Eigenschaft, wie die äquivalente elektrische Leitfähigkeit.

Dieser Satz ergiebt sich aus folgender Tabelle:

	ν für Chlorid	ν für Nitrat	Differenz NO_3—Cl
des Kaliums	44·7	66·0	**21·3**
Natriums	44·0	65·0	**21·0**
Strontiums	62·2	83·1	**20·9**
	Chlorid	**Sulfat**	$^1/_2 SO_4$—1 Cl
des Magnesiums	24·3	51·4	**27·1**
Zinks	35·9	58·4	**22·5**

Die Übereinstimmung in der letzten Kolumne dürfte wohl genügen.

Auffallend ist ferner, dass die Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ mit annähernd gleichen Äquivalentgewichten, elektrischen Überführungszahlen n[1]) und innerer Reibungskonstanten A^{II}[2]) auch gleiche Wärmeleitung zeigen:

	ν	n	A^{II}
$ZnSO_4$	58·4	0·76	1·349
$CuSO_4$	58·0	0·73	1·355

Zum Schluss sei noch auf die Analogie zwischen den Überführungserscheinungen bei elektrischen Potentialgefällen und dem Soretschen Prinzipe der Konzentrationsverschiebung[3]) bei Temperaturgefällen hingewiesen. Es liegt nahe, hier an eine thermische Überführungszahl analog der elektrischen zu denken. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **55**, 287.

[2]) J. Wagner, Diese Zeitschr. **5**, 31.

[3]) van't Hoff, Diese Ztschr. **1**, 487. — Arrhenius, K. Vetensk. Akadem. Förhandl. (1894). S. 61. Stockholm.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität, März 1897.

Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte.

Von

B. Kuriloff.

Triphenylmethan und Benzol.

(Mit 1 Figur im Text.)

A. Kekulé und A. Franchimont haben im Jahre 1872[1]) die Verbindung von Triphenylmethan und Benzol beschrieben. Eine Lösung von Triphenylmethan in reinem heissen Benzol setzt beim Erkalten grosse wasserhelle Krystalle ab, die beim Liegen an der Luft weiss und undurchsichtig werden und sich dann leicht zu Pulver zerreiben lassen. Der Versuch ergab, dass diese Krystalle eine Verbindung von Triphenylmethan und Benzol sind und dass sie auf 1 Mol $CH(C_6H_5)_3$ genau 1 Mol C_6H_6 enthalten. Die Verfasser geben auch den Schmelzpunkt der Verbindung zu 76° an.

C. Linebarger hat im Jahre 1893[2]) die Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol für die Temperaturen von 3·9° bis 76·2° untersucht. Auf der Kurve, welche er nach seinen Daten konstruiert hat, hat er zwei besondere Punkte betont: den einen bei 3·9° und den anderen bei 37·5°. Bei 3·9° koëxistieren nach ihm: „Benzol (fest), Verbindung $(C_6H_5)_3CH.C_6H_6$ (fest), die Lösung von Triphenylmethan" (d. h. $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$) „und Mischung der Dämpfe von Benzol und Triphenylmethan" und bei 37·5° „die Verbindung (fest), Triphenylmethan (fest), die Lösung und Dampf". Die Verbindung ist also nach dem Verfasser bei höheren Temperaturen nicht existenzfähig („zerfällt in ihre Komponenten") und besitzt nichtsdestoweniger eine konstante Schmelztemperatur bei 76·2°.

Die Phasenregel wurde zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte bis jetzt nur in diesem einzigen Falle angewandt und hat, wie wir sehen, zu einem Widerspruch geführt. Der Zweck vorliegender Untersuchungen ist zuerst, die wichtigsten Typen dergleichen organischer Additionsprodukte aufzusuchen und mit Hilfe der Phasenregel (für zwei Stoffe) zu klassifizieren.

[1]) Berl. Ber. 5, 906. [2]) Americ. Chem. Journal 15, 45.

Diese Abhandlung enthält den Fall des Thiphenylmethans und Benzols, weiter soll Pikrinsäure und Benzol, Pikrinsäure und β-Naphtol behandelt werden; Pikrinsäure, Benzol und β-Naphtol geben ferner die Möglichkeit, die Phasenregel auf drei Stoffe anzuwenden, da Pikrinsäure und β-Naphtol eine Verbindung β-Naphtolpikrat, wie ich in einer früheren Abhandlung[1]) gezeigt habe, liefern, und Pikrinsäure mit Benzol gleichfalls eine Verbindung giebt. Die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol in Benzol wird gleichzeitig die Möglichkeit geben, auch das Massenwirkungsgesetz in diesem Falle anzuwenden.

Die Untersuchung der Löslichkeit im Falle von Triphenylmethan wurde von mir bis zur Schmelztemperatur des Triphenylmethans (92·5°) durchgeführt. Die Bestimmung bei höheren Temperaturen von 24·5° fand wegen der Verdampfung des Benzols in zugeschmolzenen möglichst kleinen Kugelröhrchen statt. Die gewogene Menge des Benzols und Triphenylmethans wurden in solche Röhrchen eingeschmolzen und nachher wurde die Temperatur beobachtet, bei der die letzten Krystalle verschwanden. Jede einzelne Bestimmung der Temperatur wurde 3—4 Mal wiederholt und man konnte mit einer Genauigkeit von 0·1°—0·2° den betreffenden Moment beobachten. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Versuche, und zwar die erste Spalte die Menge des Triphenylmethans in g, die zweite diejenige des Benzols, die dritte die Zahl der Molekeln von $(C_6H_5)_3CH$ auf 100 Mol der gesamten Menge und die vierte die entsprechenden Temperaturen, bei welchen die Lösungen gesättigt sind:

	I.	II.	III.	IV.
1.	0·5056	0·0186	89·6	87·3°
2.	0·4709	0·0327	82·1	83·5
3.	0·2286	0·0263	73·5	77·6
4.	0·5759	0·0808	69·4	74·0
5.	0·5293	0·1176	59·0	77·1
6.	0·2728	0·0767	53·2	77·8
7.	1·0718	0·3471	49·7	78·2
8.	0·1329	0·0880	32·5	74·7
9.	0·3725	0·2693	30·7	73·5
10.	0·5154	0·3781	30·3	73·5
11.	0·5585	0·4936	26·8	71·0
12.	0·5732	1·0320	15·1	60·6
13.	0·6196	1·7792	10·0	52·1
14.	0·5756	3·6056	4·86	40·0
15.	0·3480	5·5202	1·97	24·5

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 95 (1897).

Der Bodenkörper bei den Versuchen 1—4 erscheint als körnige undurchsichtige Masse und von 4—15 in Gestalt wasserheller grosser Krystalle.

Die Bestimmung der Löslichkeit auf diesem Wege bei noch niedrigeren Temperaturen ist nicht zuverlässig, weil die Löslichkeitskurve nicht stark genug steigt, und daher habe ich weiter einige Löslichkeitsbestimmungen nach der gewöhnlichen Methode durchgeführt: Bei konstanter Temperatur wurde 100 ccm Benzol mit überschüssigem Triphenylmethan so lange durch den Rührer vermischt, bis der Gehalt an Triphenylmethan nicht mehr zunahm. In folgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, und zwar bedeutet die erste Kolumne die Menge der analysierten Lösung in Grammen, die zweite diejenige des Triphenylmethans, die dritte die Zahl der Molekeln $CH(C_6H_5)_3$ auf 100 Mol der gesamten Menge, die vierte die entsprechenden Tempeperaturen und die fünfte die Dauer des Rührens in Stunden.

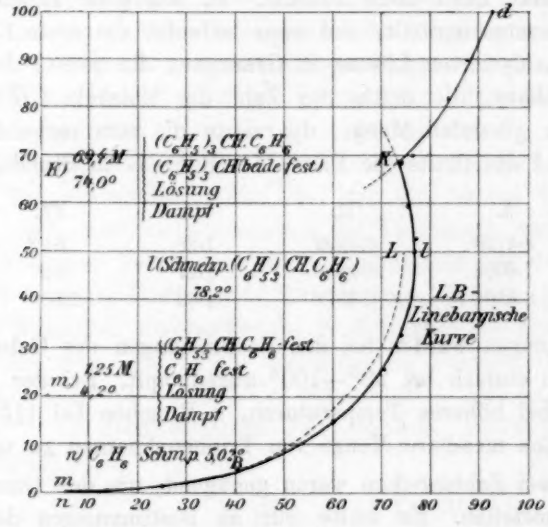
	I.	II.	III.	IV.	V.
1.	8·4720	0·3292	1·28	8·2°	1
2.	7·6098	0·2950	1·27	8·2	2
3.	8·8804	0·4372	1·63	13·3	1

Die Lösungen wurden bei den Bestimmungen des Gehalts an Triphenylmethan einfach bei 90°—100° abgedampft. Bei der Erwärmung der Lösung bei höheren Temperaturen, z. B. schon bei 115° fängt die Lösung an eine messbare Menge von Triphenylmethan zu verlieren.

Diese zwei Zahlenreihen waren genügend, um den Gang der Löslichkeit festzustellen. Es fehlte nur an Bestimmungen der Schmelzpunkterniedrigung des Benzols beim Zufügen des Triphenylmethans, um das Verhalten dieser beiden Stoffe von der Schmelztemperatur des Benzols bis zur Schmelztemperatur des Triphenylmethans zu verfolgen. Die Bestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparat auf gewöhnliche Weise durchgeführt: beim Zufügen von 0·1193 g $(C_6H_5)_3CH$ zum 8·79 g Benzol wurde die Erniedrigung der Schmelztemperatur 0·281° erhalten, woraus für Molekulargewicht des Triphenylmethans der Wert 236·7 anstatt 244 folgt. Dieses Resultat bedeutet, dass Triphenylmethan in Benzol sich normal verhält. Demzufolge ist der Gang der Schmelzkurve des Benzols vollständig bestimmt. Die Schmelztemperatur des Benzols, das zu meinen Versuchen diente, war 5·02°.

Die graphische Darstellung: *Ox*-Temperaturen und *Oy*-Zahl der Molekeln des Triphenylmethans auf 100 Mol der gesamten Menge, giebt eine Übersicht der Gleichgewichtsverhältnisse.

Gehen wir vom Gleichgewicht „Benzol fest und Benzol flüssig“ aus und fügen Triphenylmethan zu, so resultiert der Ast *mn*, d. h. die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols durch Zusatz von Triphenylmethan. Bei 4·2° (Gehalt 1·25 Mol) scheidet sich ein Gemenge von Benzol und der Verbindung $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$ aus. Dieser Punkt ist als Schnittpunkt der Schmelzkurve und Löslichkeitskurve bestimmt und in diesem „vierfachen“ Punkt sind folgende vier Phasen koëxistent: C_6H_6-fest, $CH(C_6H_5)_3C_6H_6$-fest, die Lösung-flüssig und Dampf (wenigstens wenn bei dem Dampfdruck und nicht bei dem Atmosphärendruck ge-



arbeitet wird). Weiterer Zusatz von Triphenylmethan lässt festes Benzol verschwinden und wir gelangen auf die Kurve *mlk*, die Löslichkeitskurve der Verbindung in Benzol. Auf dieser Kurve haben wir ein vollständiges Gleichgewicht zwischen der Verbindung (Bodenkörper), seiner Lösung und Dampf. Die Bestimmungen unterhalb 20° wurden bei Atmosphärendruck und oberhalb dieser beim Druck des Dampfes gemacht. Der kontinuierliche Gang der Kurve zeigt, dass der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit verschwindend klein ist.

Bei weiterem Zusatz von Triphenylmethan behalten wir dieses System bis zum Punkt *k*, wo die Verbindung $C_6H_6(C_6H_5)_3CH$ sich zuletzt beobachten lässt. In diesem Punkte können vier Phasen koëxistieren: Triphenylmethan-fest, die Verbindung-fest, die Lösung-flüssig und Dampf. Oberhalb dieses Punktes verschwindet die Verbindung und wir gelangen auf die Kurve *kd*, welche die Schmelzpunkte des

Triphenylmethans bei stetig wachsendem Gehalt dieses Körpers in der Mischung mit Benzol darstellt. Diesen Ast der Kurve kann man auch als die Kurve der Schmelzpunkterniedrigung des Triphenylmethans beim Zusatz des Benzols betrachten. Die Löslichkeitskurve *mk* stellt zwei Äste dar, welche kontinuierlich ineinander übergehen, was ganz analog dem Falle des Eisenchlorids (B. Roozeboom, Diese Zeitschr. **10**, 477) ist und seitdem auch bereits bei vielen Systemen aus zwei Komponenten (zwei Salzen, zwei Metallen u. s. w.)[1]) nachgewiesen wurde. Bei Temperaturen unterhalb des Punktes *l* sind zwei gesättigte Lösungen darstellbar, deren eine mehr, deren andere weniger Benzol enthält als die mit Lösung im Gleichgewicht befindliche Verbindung. Dieser Punkt ist also der Schmelzpunkt der Verbindung und entspricht der Temperatur 78·2°. Um das letztere Resultat zu prüfen, habe ich die Verbindung nach A. Kekulé und A. Franchimont dargestellt und die Schmelztemperatur bestimmt, aldann den flüssigen Teil weggenommen und mit dem Rest eine neue Bestimmung gemacht. Im ersten Falle fand ich 78·2°, im zweiten 78·3.

Was den Gang der Kurve *mlk* betrifft, so muss man bemerken, dass hier wie in anderen Fällen derjenige Ast der Kurve eine geringere Ausdehnung aufweist, welcher einem Überschuss des weniger flüchtigen Bestandteils entspricht.

Betrachten wir zum Schluss, welchen Einfluss die Verbindung $(C_6H_5)_3CHC_6H_6$ in Benzol auf die Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels ausübt. Die Versuche wurden mit dem Beckmannschen Siedeapparat ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle dargestellt, wo die erste Spalte die zugefügte Menge des Triphenylmethans zum 43·95 g Benzol, die zweite die Siedepunktserhöhung und die dritte das berechnete Molekulargewicht des Triphenylmethans in Benzol giebt:

1.	0·5412	0·160	205·5
2.	1·7554	0·407	262·0
3.	2·6982	0·590	277·8
4.	3·4690	0·785	268·4

Diese Tabelle zeigt, dass Triphenylmethan in Benzol sich normal verhält (Mittel $M = 253·4$, anstatt 244).

Herrn Professor Bakhuis Roozeboom danke ich für seine Anregung und wertvollen freundlichen Ratschläge.

[1]) Die Zusammenstellung des vorhandenen Materials wird in späteren Abhandlungen gegeben werden.

Amsterdam, Institut für Physik. Chemie, April 1897.

Referate.

124. Bestimmung der spezifischen Wärme von Ebonit, Kork und Palmenholz von A. Zinger und J. Schtscheglajew (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (1) **27**, 30—34). Obwohl die erwähnten Körper keine chemisch definierbaren Stoffe sind, bietet doch die Kenntnis deren spezifischen Wärme ein gewisses Interesse, da sie häufig als Bestandteile des Kalorimeters benutzt werden. Die Bestimmung geschah im Bunsenschen Eiskalorimeter, modifiziert von Schuller und Wartha, und ergab im Mittel für Ebonit 0·3387, Kork 0·4852, Palmenholz 0·4194.

M. Herschkowitsch.

---

125. Umwandlung des Trimethylens in Propylen von S. Tanatar (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft (2) **27**, 133—136). Verfasser fand, dass beim Beginn der Rotglut eine fast vollständige Umwandlung des Trimethylens in Propylen stattfindet. Die Reaktion wurde folgendermassen ausgeführt: etwa 4 Liter Trimethylen (aus Trimethylenbromid nach Gustavson) wurden langsam durch ein erhitztes Verbrennungsrohr durchgeleitet und mit Schwefelsäure aufgefangen, alsdann wurde die Schwefelsäure in kaltes Wasser gegossen und nach einiger Zeit destilliert. Das Destillat erwies sich als Propyl- und Isopropylalkohol auf Grund bekannter Reaktionen.

M. Herschkowitsch.

---

126. Über die Einwirkung von Wasserstoff auf roten Phosphor von W. Tischtschenko und N. Sawojko (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (3) **27**, 185—189). Durch sehr sorgfältige Versuche weisen die Verfasser nach, dass trockener Wasserstoff ohne Einwirkung auf den roten Phosphor bleibt, im Gegensatz also zu den Angaben von Retgers (Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 265). Die Versuchstemperaturen variierten bis zur Temperatur der Rotglut.

M. Herschkowitsch.

---

127. Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium von E. Klimenko und B. Klimenko (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft (4) **27**, 249—253). Die Verfasser fanden, dass bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium in Gegenwart von Salzsäure stets auf 1 Mol unterchloriger Säure 1 Mol Jod frei wird; wird aber keine Salzsäure angewendet, so scheidet sich genau die Hälfte Jod aus. Den Vorgang denken sich die Verfasser folgendermassen verlaufend: $6HClO + 4KJ = 3KJO + KJO_3 + 6HCl$ und dann $3KJO + 3KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$. Zusammengefasst, geben beide Gleichungen folgendes: $6HClO + 7KJ = 6J + KJO_3 + 6KCl + 3H_2O$. Wird nun von vornherein Salzsäure zugesetzt, so entsteht die doppelte Menge Jod, entsprechend der Gleichung $KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$. Der direkte Beweis für die Entstehung von Kaliumjodat sowie die Angabe der Konzentration der Jod-

kalium-Lösung fehlt. Ob die Konzentration der unterchlorigen Säure einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt, ist nicht zu entnehmen, da sie nur wenig variierte und ziemlich verdünnt war (0.4- bis 0·17-normal).

M. Herschkowitsch.

---

128. Über das Brechungsvermögen einiger Stickstoffverbindungen von M. Konowalow (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (7) **27**, 412—421). Sämtliche Bestimmungen wurden mit dem Pulfrichschen Refraktometer unter Benutzung der Natriumflamme ausgeführt. Zur Berechnung der Molekularrefraktion verwendete Verfasser die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$, und aus den so erhaltenen Werten berechnete er dann die spezifische Refraktion für die Nitro-Gruppe in den Nitroverbindungen und für den Stickstoff in den Aminen unter Zugrundelegung der entsprechenden Werte für *C* 2·501, *H* 1·051, *Br* 8·927 und für die sogenannte doppelte Bindung 1·707. Die Resultate, tabellarisch zusammengefasst, gestalten sich folgendermassen:

	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$	NO_2
I. Nitroparaffine		
Nitrohexan, $CH_3CH(NO_2)(CH_2)_3CH_3$	35·28	6·611
Nitroheptan, $CH_3CH(NO_2)(CH_2)_4CH_3$	39·86	6·588
Nitrooktan, $CH_3CH(NO_2)(CH_2)_5CH_3$	44·578	6·803
Nitrodiisobutyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(NO_2)(CH_2)_2CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	44·784	6·909
Nitrodiisoamyl, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(NO_2)(CH_2)_4CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	53·743	6·662
	Mittel für NO_2 =	6·710
II. Phenylierte Nitroparaffine		
Phenylnitromethan	36·638	6·653
α-Phenylnitroäthan	41·413	6·825
α-Phenylnitropropan	45·954	6·709
Phenyldimethylnitromethan	45·586	6·373
α-Phenylnitrobutan	50·364	6·570
α-Phenylnitroisobutan	50·546	6·756
β-Phenyldimethylnitroäthan, $C_6H_5C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2NO_2\end{matrix}$	50·565	6·775
Diphenylnitromethan	60·797	6·481
	Mittel für NO_2 =	6·652
Nitronaphtene		
Nitrohexamethylen	34·479	6·912
Methylnitropentamethylen	33·715	7·148
Nitroheptanaphten (tertiäres)	37·663	6·496
Nitrooktonaphten (sekundäres)	42·753	6·980
Nitrooktonaphten (tertiäres)	42·470	6·697
Nitronononaphten (sekundäres)	47·416	7·040
Nitronononaphten (tertiäres)	47·44	7·064
Nitrodekanaphten (sekundäres)	51·782	6·803
Nitrodekanaphten (tertiäres)	51·561	6·582
	Mittel für NO_2 =	6·858

	$\frac{n^2+1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$	NO_2
IV. Bromnitroverbindungen		
Bromnitroisopropan	29·254	6·517
Bromnitrohexan	42·87	6·325
Bromnitroheptan	47·323	6·175
Bromnitrooktan	52·335	6·377
	Mittel für NO_2 =	6·348
Bromnitrononononaphten, $C_8H_{16}CBrNO_2$	54·52	6·223
V. Amine		
a. Aliphatische		
Heptylamin	37·965	2·591
Oktylamin	42·705	2·733
Diisoamylamin	51·677	2·494
	Mittel für N =	2·606
b. Phenylierte		
Benzylamin	34·30	2·213
α-Phenylamidopropan, $C_6H_5CH(NH_2)C_2H_5$	43·74	2·447
Dimethylphenylamidomethan, $C_6H_5C\langle^{CH_3}_{CH_3}_{NH_2}$	43·601	2·308
Xylylamidomethan, $C_6H_3\langle^{CH_3\ (1)}_{CH_3\ (3)}_{CH_2NH_2\ (5)}$	43·95	2·657
α-Phenylamidoisobutan, $C_6H_5CH(NH_2)CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$	48·648	2·750
	Mittel für N =	2·490
VI. Amine der Naphtenreihe		
Hexamethylenamin	31·336	2·667
Methylpentamethylenamin, $>C\langle^{CH_3}_{NH_2}$	31·321	2·652
Oktonaphtenamin (sekundäres)	40·827	2·952
Oktonaphtenamin (tertiäres)	40·650	2·775
Nononaphtenamin (sekundäres)	45·640	3·162
Nononaphtenamin (tertiäres)	45·327	2·849
	Mittel für N =	2·876

M. Herschkowitsch.

---

129. Zur Frage über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium von F. Seliwanow (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (9) **27**, 553—568). Im Gegensatz zu der in dieser Zeitschrift referierten Arbeit von E. Klimenko und B. Klimenko (Refer. 127) fand Verfasser, dass bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jodkalium keine so einfache Beziehung zwischen den aus saurer und neutraler Jodkalium-Lösung ausgeschiedenen Mengen Jod besteht. Diese Beziehung variiert vielmehr mit der Konzentration des Jodkalium, mit der Temperatur und Dauer der Einwirkung auf die neutrale Jodkalium-Lösung. Verf.

weist nach, dass die neutrale Lösung bei Einwirkung von XOH (wo X bedeutet Cl, Br oder J) stets alkalisch wird, und drückt den Verlauf der Reaktion folgendermassen aus: $XOH + 2KJ = J_2 + KX + KOH$. Das entstandene Kaliumhydroxyd wirkt auf das ausgeschiedene Jod unter Bildung von Kaliumjodat ein und um so rascher, je höher die Temperatur und je geringer die Konzentration der Jodkalium-Lösung ist. Bei sehr grossem Überschuss von Jodkalium wird die Lösung nicht alkalisch, und die ausgeschiedene Menge Jod ist unabhängig von der Temperatur und Dauer der Einwirkung. Das Verhältnis zwischen Jodkalium und unterchloriger Säure, bei welchem sich kein Kaliumjodat bildet, ist in Mols 140 : 1.

M. Herschkowitsch.

---

130. Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphorduodecimwolframsäure von M. Sobolew (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft (2) **28**, 186—206). Auf Grund sorgfältiger Untersuchung einiger physikalischen und einiger längst bekannten chemischen Eigenschaften (z. B. des Verhaltens gegen Mineralsäuren) der genannten Säure gelangte Verfassser zur Annahme, dass sie eine komplexe Verbindung ist. Im folgenden seien die untersuchten Eigenschaften zum Vergleich mit denen der Metawolframsäure zusammengestellt.

$2(H_3PO_4 12WO_3 + 21H_2O)$ $\qquad$ $H_2O(WO_3)_4 + 9H_2O$

1. Löslichkeit, bezogen auf 100 ccm Lösungsmittel.

Im Wasser bei	0°	16·206	41·46
	22	49·718	88·57
In Äther bei	0°	81·196	83·456
	7·8	85·327	88·109
	18·2	96·017	99·66
	24·3	101·348	110·76

2. Leitfähigkeit bei 25°.

v	μ	μ
32	176·8	159·4
64	210·3	219·1
128	240·6	261·8
256	269·9	305·1
512	305·3	348·6
1024	347·1	390·9

3. Gefrierpunktserniedrigung. Hierbei zeigte sich bei Konzentrationen von 13·702 bis 3·993 g in 100 ccm Wasser für $H_3PO_4 12WO_3$ $i = 3{\cdot}18$ bis 3·65, und erst bei ganz geringen Konzentrationen steigt der Wert von i über 4; bei 0·2983 wird $i = 7{\cdot}42$.

M. Herschkowitsch.

---

131. Über die Esterifikationsgeschwindigkeit einiger cyklischen Alkohole von W. Dobrochotow (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft (6) **27**, 341—347). Veranlasst durch Menschutkin untersuchte Verfasser die Esterifikationsgeschwindigkeit von Triphenylkarbinol, Borneol, Menthol, Terpineol, α-Naphtol, β-Naphtol, Phenol, Thymol mit Essigsäureanhydrid. Die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten sind folgende:

Triphenylkarbinol	0·00051	β-Naphtol	0·0392
Menthol	0·0052	Phenol	0·0259
Borneol	0·0108	α-Naphtol	0·0180
Terpineol	0·00143	Thymol	0·0051

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besitzt Borneol, obwohl es weniger gesättigt als Menthol ist, eine doppelt so grosse Konstante, was nicht zu erwarten war. Ebenso sind die Konstanten für β-Naphtol und Phenol unerwartet gross, gleich denjenigen der primären Alkohole. Auch α-Naphtol lässt sich entweder den primären ungesättigten oder den sekundären gesättigten Alkoholen anreihen.

M. Herschkowitsch.

---

132. Zur Frage über die Natur der Kryohydrate von A. Bogorodsky (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. (1) **28**, 1—10). Verfasser beobachtete unter dem Mikroskope die Bildung der Kryohydrate (KMO_4 und $CuSO_4$) und konnte sich überzeugen, dass letztere keine chemische Verbindungen, sondern ein Gemisch von Salz und Eiskrystallen sind.

M. Herschkowitsch.

---

133. Spezifische Wärme verschiedener Glassorten von P. Subow (Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellschaft (1) **28**, 22—32). Verfasser untersuchte nebst der chemischen Zusammensetzung die spezifische Wärme verschiedener Glassorten, die zwischen 0·1234 für Flintglas und 0·1978 für Jenaer Thermometerglas liegt.

M. Herschkowitsch.

---

134. Über Chromsulfocyanat von A. W. Speransky (Journal der russ. phys.-chem. Ges. (4) **28**, 329—335). Frisch hergestellte Lösungen des Chromsulfocyanats in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäureäthylester besitzen eine weinrote Farbe und geben mit Silbernitrat, Ammoniak, Schwefelammonium keinen Niederschlag. Dieser Umstand führte den Verfasser zur Vermutung, dass das Chromsulfocyanat ein sehr schwacher Elektrolyt sein muss. In der That erwies sich die molekulare Leitfähigkeit als sehr gering, z. B. für $v = 2·549$ resp. 81·520 ist $\lambda_v = 6·75$ resp. 14·16. Die Zahlen sind indes nicht als konstant zu betrachten, da die Lösungen bei längerem Stehen, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, sich sehr schnell ändern, was aus der Farbeänderung, wie auch aus dem mehr oder minder deutlichen Eintreten der oben erwähnten Reaktionen zu schliessen ist. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, bezogen auf die Formel $Cr(CNS)_3$, ergab sich zu 23·5 ungefähr, also viel zu hoch, was, wie Verfasser meint, daher rühren mag, dass das Salz immer nachweisbare Spuren von Äther enthielt. Die Salze vom Typus $M_3Cr(CNS)_6$ sind ihrem chemischen Verhalten nach (gegen Eisenchlorid, Schwefelwasserstoff u. s. w.) komplexer Natur. So ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer ziemlich verdünnten (0·4174%igen) Kaliumchromsulfocyanat-Lösung 80·52, was offenbar besser mit der theoretischen Zahl $4 \times 18·6$ für das komplexe Salz, als mit der Zahl $7 \times 18·6$, wie im Falle eines Doppelsalzes sein sollte. Auch die komplexen Salze sind in wässeriger Lösung unter Einwirkung des Lichtes nicht beständig, wie aus der Änderung der Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung und des chemischen Verhaltens der Lösungen bei längerem Stehen sich ergiebt. So ist die Leitfähigkeit einer frisch hergestellten Lösung des Kaliumsalzes 308·6, nach drei Tagen 391·3, nach drei Wochen 516. Die

Gefrierpunktserniedrigung vergrössert sich schon nach 24 Stunden im Verhältnis von 7 zu 6 ungefähr. Auch die Empfindlichkeit gegen Silbernitrat, Schwefelwasserstoff, Ammoniak wird nach einiger Zeit merkbar. Aus der Unbeständigkeit des Kaliumsulfocyanats in der Lösung erklärt Verfasser die Abweichung der Werte für die Leitfähigkeit, die er gefunden, von denen, die Walden (Diese Zeitschrift **1**, 529) beobachtet hat. *M. Herschkowitsch.*

---

135. Hydrate des Kadmiumsulfats von N. Worobjew (Journal der russ. phys.-chem. Ges. (5) **28**, 452—458). Veranlasst durch die verschiedenen einander widersprechenden Angaben des Hydrates, welches durch Verdampfung der Kadmiumsulfat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wird, untersuchte Verf. die unter den in der Litteratur angegebenen Bedingungen erhaltenen Krystalle und fand deren Zusammensetzung stets der Formel $3CdSO_4 8H_2O$ entsprechend.
M. Herschkowitsch.

---

136. Hydrate des Chlorkadmiums von N. Worobjew (Journal der russ. phys.-chem. Ges. **28**, 458—460). Verfasser fand, dass ausser dem wohlbekannten Chlorkadmium mit $2H_2O$, noch ein zweites Hydrat mit $5H_2O$ existiert, das aber oberhalb 21·5° sich in das erste umwandelt. *M. Herschkowitsch.*

---

137. Hydrate des Brom- und Jodcalciums mit 6 Molekülen Wasser von E. Lubarsky (Journal der russ. phys.-chem. Ges. (5) **28**, 460—470). Verf. fand in Analogie mit dem Chlorcalciumhydrat $CaCl_2 6H_2O$ entsprechende Hydrate für Brom- und Jodkalium. Das Bromcalciumhydrat $CaBr_2 6H_2O$ schmilzt bei 34·2°, siedet bei 149—150°, das Jodcaliumhydrat $CaJ_2 6H_2O$ resp. bei 42° und 160°.
M. Herschkowitsch.

---

138. Hydrate der Halogenverbindungen des Zinks von E. Lubarsky (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (5) **28**, 470—476). Verfasser konnte folgende Zusammensetzung für die erwähnten Hydrate feststellen: $ZnCl_2 3H_2O$, $ZnBr_2 3H_2O$ und $ZnJ_2 4H_2O$. Bringt man eine Spur von den Zinkchloridkrystallen in eine übersättigte Zinkbromidlösung, so wird die Übersättigung langsam, aber sicher aufgehoben, während eine übersättigte Zinkjodidlösung sich vollkommen indifferent verhält. Daraus schliesst Verfasser, dass die Hydrate des Zinkchlorids und Zinkbromids isomorph sind, dagegen muss dem Zinkjodid eine andere krystallinische Form zugeschrieben werden. Die Schmelztemperaturen der Hydrate nehmen mit steigendem Atomgewicht der Halogene ab; sie betragen der Reihe nach + 4·5°, — 2·5° und — 7°. *M. Herschkowitsch.*

---

139. Ein neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung von Zink von K. Dementjew (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (5) **28**, 478—484). Das Verfahren ist das von K. J. Bayer zur massanalytischen Bestimmung des Aluminiums vorgeschlagene. Die zu untersuchende Zinklösung oder in Wasser unlösliche Zinkverbindung wird mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis alles in Lösung geht. Die entstandene Lösung wird bis zu einem bestimmten Volum verdünnt, worauf zwei dem Volumen nach gleiche Mengen herauspipetiert und mit

einer eingestellten Säure einzeln titriert werden, wobei als Indikator in einem Falle Tropäolin, im anderen Phenolphtaleïn angewendet wird. Im ersten Falle erscheint der Farbenumschlag erst, nachdem alle Lauge und das aus der Lösung ausgeschiedene Zinkoxyd mit der angewandten Säure die entsprechenden Salze gebildet haben; im zweiten Falle erscheint der Farbenumschlag schon im Momente, als alle Lauge neutralisiert ist. Aus dem Unterschiede der verbrauchten Säuremengen lässt sich die Menge des Zinks bestimmen. Die Methode soll, wie aus den vom Verf. ausgeführten und im Original angegebenen Analysen zu entnehmen ist, sehr genaue Resultate liefern. *M. Herschkowitsch.*

---

140. Über die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Jodkalium von E. Klimenko und B. Klimenko (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (6) **28**, 573 bis 578). Die Verff. setzten ihre Versuche fort behufs Ermittelung des Einflusses der Konzentrationen der Jodkaliumlösung einerseits und der unterchlorigen Säure andererseits und fanden, dass mit steigender Konzentration der Jodkaliumlösung das Verhältnis zwischen den vor und nach dem Zusatz von Salzsäure ausgeschiedenen Mengen Jods immer grösser als Eins wird, während mit steigender Konzentration der unterchlorigen Säure das genannte Verhältnis immer mehr sich der Eins nähert. Folgende Tabelle lässt das deutlich erkennen.

Konzentration der unterchlorigen Säure = 4·1-normal.

Konzentration der Jodkalium-Lösung	0·25-	0·5-	1-	2-	9-normal
Verhältnis der ausgeschied. Jodmengen	1	1·05	1·66	1·86	2·9

Bei Anwendung einer 8·6-normalen unterchlorigen Säure ist das besagte Verhältnis in derselben Reihenfolge: 1 1·03 1·03 1·18 1·51

Weiterhin fanden die Verff., dass bei Zusatz eines Überschusses von unterchloriger Säure die zunächst auftretende Färbung der Lösung unter Bildung von Kaliumjodat verschwindet, das aus der Lösung mittelst Chlorbaryum gefällt werden kann. *M. Herschkowitsch.*

---

141. Anwendung der elektrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius auf die elektrischen Erscheinungen in lebenden Geweben von W. J. Tschagowez (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (7) **28**, 657—663). Verfasser versucht auf Grund der Dissociationstheorie die Grösse und Richtung desjenigen Stromes vorauszuberechnen, der bei leitender Verbindung zweier Punkte ein und desselben Muskels zu stande kommt. Die vom Verfasser angestellten Erwägungen sind folgende: Bei der Bethätigung der Muskeln entsteht ausser den Nicht-Elektrolyten auch Phosphorsäure, Milchsäure und Kohlensäure, letztere in überwiegendem Masse. Wird der Muskel in irgend einem Punkte gereizt, so steigert sich daselbst der Gehalt an Kohlensäure, und verbindet man leitend diesen Punkt mit einem anderen in Ruhe bleibenden, so entsteht eine Konzentrationskette, deren elektromotorische Kraft sich zu $\pi = \frac{u/n_1 - v/n_2}{u + v} \cdot RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ berechnet. Hier bedeuten u und v die Geschwindigkeiten, n_1 und n_2 die Wertigkeiten der in Betracht kommenden Ionen, p_1 und p_2 die osmotischen Drucke, resp. die Konzentrationen. Gestützt auf die Untersuchungen von L. Hermann, wonach die Menge der in einem ad maximum gereizten Froschmuskel gebildeten Kohlensäure ungefähr 6·5mal so gross ist, als diejenige in einem ruhenden, berechnete Verfasser die elektromotorische Kraft

zu 0·038 Volt, während experimentell 0·043 gefunden worden ist. Schneidet man den Muskel unter einem spitzen Winkel zur Längsrichtung und verbindet diesen Winkel mit dem stumpfen $180-\alpha$, so erhält man einen Strom, der im äusseren Teile des Stromkreises vom stumpfen zum spitzen Winkel geht. In diesem Falle sind zwar die absoluten Mengen der in beiden Winkelräumen gebildeten Kohlensäure gleich gross, die Konzentrationen aber verhalten sich offenbar umgekehrt proportional den Winkeln, wodurch nach dem Verf. wieder ein Konzentrationsstrom zu stande kommen kann. Hier seien die vom Verfasser berechneten und beobachteten Werte der elektromotorischen Kraft der Ströme bei verschiedenen Grössen des Winkels α angeführt:

$\alpha =$	30°	45°	60°
π beobachtet	0·034	0·021	0·012
π berechnet	0·033	0·022	0·014

Sämtliche Messungen sind nach der in der Physiologie üblichen Kompensationsmethode von Du Bois-Reymond ausgeführt worden. Verfasser spricht noch die Vermutung aus, dass auch das Weber-Fechnersche psychophysiologische Gesetz seine Begründung in der Dissociationstheorie finden kann, indem er die Ursache der Empfindung in dem Ausgleich der Ionenkonzentration im Nerv und dem dadurch stattfindenden Transport von Elektrizität voraussetzt. Dabei bleibt natürlich noch unklar, in welcher Weise aus dem einfachen Ausgleich der Konzentrationen ein elektrischer Strom zu stande kommen kann. *M. Herschkowitsch.*

---

142. Verbrennungswärmen einiger organischen Verbindungen von P. Subow (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (7) 28, 687—694). Die Wärmemengen sind auf Mols umgerechnet und in Kalorien bei 18° ausgedrückt:

Dimethyldioxyadipinsäure,	$\begin{array}{l} \quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \\ C(OH)-CH_2-CH_2-C(OH) \\ CO_2H \qquad\qquad\qquad\qquad CO_2H \end{array}$	8979 *K*
Tetramethylendikarbonsäure.	$\begin{array}{l} Co_2H-CH-CH_2 \\ \qquad\quad \vert \qquad\quad \vert \\ \qquad CH_2-CH-CO_2H \end{array}$	6398
Hexahydrokuminsäure		14092
Dinitrodiisoamyl,	$(CH_3)_2C.NO_2(CH_2)_4C.NO_2(CH_3)_2$	15136
Nitromesitylen,	$C_6H_2<\begin{matrix}(CH_3)_3\\NO_2\end{matrix}$	12167
ω-Nitromesitylen,	$C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\CH_2NO_2\end{matrix}$	12063
Dinitromesitylen,	$C_6H<\begin{matrix}(CH_3)_3\\(NO_2)_2\end{matrix}$	11867
ω-o-Dinitromesitylen,	$C_6H_2\begin{cases}NO_2 & 1\\ CH_2NO_2 & 2\\ CH_3 & 4\\ CH_3 & 6\end{cases}$	11659

Den Unterschied der Verbrennungswärmen der letzten zwei Isomeren, der 1·79% beträgt, glaubt Verfasser auf die nicht genügende Reinheit der Präparate zurückführen zu dürfen. *M. Herschkowitsch.*

---

143. Messungen bezüglich der Änderungen der Absorption elektrischer Schwingungen mit der Wellenlänge und der Konzentration des Elektrolyts von P. Zeemann (Comm. Lab. Phys. Leiden. No. 30. 1896). In Fortsetzung früherer (**20,** 641) Arbeiten wurde ermittelt, dass der Absorptionskoëffizient sich verhält wie die Quadratwurzel aus der Leitfähigkeit. Ferner gilt für verschiedene Wellenlängen, dass, wenn zwischen dieser und der Leitfähigkeit das Verhältnis dasselbe bleibt, auch die Absorption sich nicht ändert. Doch fügt der Verf. hinzu, dass er eine eingehendere Prüfung dieser Sätze für notwendig hält. *W. O.*

---

144. Eine Bestimmung der Konstanten der magnetischen Drehung des Wassers. Die Dispersion der magnetischen Drehung im Sauerstoff von L. H. Sierstema (Comm. Lab. Phys. Leiden Nr. 31. 1896). Die Mitteilung enthält einige Kontrollmessungen und Ergänzungen, bez. Verbesserungen der früheren Messungen über den zweiten Gegenstand (**19,** 162). *W. O.*

---

145. Über die Krystallform optisch aktiver Körper von P. Walden (Ber. **30,** 98—103. 1897). Gegen die Bemerkungen Traubes (**22,** 649) macht der Verf. geltend, dass ihm keineswegs die neueren Ansichten und Methoden bezüglich des Nachweises gewendeter krystallographischer Formen fremd seien. Doch seien gerade in letzter Zeit von Krystallographen, die mit diesen Hilfsmitteln und im Sinne dieser Ansichten gearbeitet haben, zahlreiche Fälle gefunden worden, wo die Krystalle von Stoffen, die in Lösungen optisch aktiv sind, keinerlei Zeichen von Hemimorphie, von Pyroelektrizität und von einseitigen Ätzfiguren gegeben haben. Namentlich werden die vielfach untersuchten Abkömmlinge des Kampfers angeführt, und es werden sowohl aus der Litteratur, wie aus unmittelbaren Mitteilungen mehrere Fälle dargelegt, in denen nach solchen Anzeichen ohne Resultat gesucht worden ist. *W. O.*

---

146. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen von Ed. Buchner (Ber. **30,** 117—124. 1897). Es ist bekannt, dass durch den Versuch von Lüdersdorff, der mittels zerriebener Hefezellen keine Gärung hat erzeugen können, ein entscheidendes Argument zu gunsten der physiologischen Theorie der Gärung beigebracht worden ist. Dem Verf. ist es gelungen, durch Auspressen von Hefe unter besonderen Vorsichtsmassregeln einen Saft zu erhalten, der bei Abwesenheit aller geformten Bestandteile Gärungen in Zuckerlösungen hervorruft. Die Flüssigkeit enthält 10% organische Substanz, trübt sich schon bei 40° bis 50° unter Kohlensäureentwickelung und verliert dabei die Gärwirkung; ebenso wirkt Alkohol und Trocknen. Für sich aufbewahrt verliert die Flüssigkeit bereits nach einigen Tagen ihre Wirkung; eine mit Zucker versetzte Lösung war dagegen noch nach zehn Tagen in Gärung.

Für die Theorie der Gärung haben die Versuche die Bedeutung, dass sie sie als deutliche Fermentwirkung kennzeichnen, doch scheint dem Verf. in diesem Falle ein Unterschied gegen die gewöhnlichen Fermentwirkungen insofern zu bestehen, als diese meist einfache Hydrolysen sind, während es sich bei der Zuckergärung um einen verwickelteren Vorgang handelt. Auch deuten die oben angegebenen Eigenschaften darauf, dass das Gärferment oder die Zymase den

genuinen Eiweisskörpern näher steht, als das Invertin und ähnliche Fermente. Die Gärung erfolgt wahrscheinlich so, dass die Hefezellen die Zymase in die Zuckerlösung abscheiden, wo sie die Gärung bewirkt (so dass diese für die Zellen vermutlich physiologisch nutzlos wäre). Ein Versuch mit der Flüssigkeit in Pergamentpapier, während die Zuckerlösung sich aussen befand, ergab, dass sich das Papier auf der Seite der Zuckerlösung mit Kohlensäurebläschen bedeckte; die Verfolgung dieses Versuches wird vermutlich einige Aufklärung über diese Fragen liefern. *W. O.*

---

147. Über chemische Synthesen mittels dunkler elektrischer Entladung von S. M. Losanitsch und M. Z. Jowitschitsch (Ber. **30**, 135—139. 1897). Eine Ozonröhre nach Berthelot wurde durch ein starkes Induktorium bethätigt; im Inneren wurden folgende Reaktionen beobachtet:

1. Kohlenoxyd und Wasser geben schnell Ameisensäure.
2. Kohlendioxyd und Wasser geben Ameisensäure und Sauerstoff bez. Wasserstoffhyperoxyd.
3. Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden Formaldehyd und dessen Kondensationsprodukte.
4. Kohlenoxyd und Wasserstoff geben Ameisensäure.
5. Kohlendioxyd und Methan geben Acetaldehyd und dessen Kondensationsprodukt Aldol.
6. Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff scheiden Schwefel ab und bilden wahrscheinlich zuerst Fomaldehyd und dann Thioformaldehyd.
7. Kohlenoxyd und Ammoniak geben Formamid nebst etwas Blausäure.
8. Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff geben einen dunkelgelben Absatz von Kohlenmonosulfid und Schwefelwasserstoff.
9. Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff reagieren; doch ist das Produkt noch nicht bestimmt worden.
10. Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd geben Kohlenmonosulfid und wahrscheinlich Kohlenoxysulfid.
11. Stickstoff und Wasser geben Ammoniumnitrit, wie schon Berthelot gefunden hatte.
12. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisieren sich.

Die vorstehenden Beobachtungen sind nach vielen Richtungen interessant. Insbesondere scheinen sie dadurch gekennzeichnet zu sein, dass unter den vorliegenden Umständen Verbindungen mit grossem Energieinhalt entstehen, entsprechend den Vorgängen, welche bei sehr hohen Temperaturen stattfinden würden. *W. O.*

---

148. Über die Entdeckung neuer Elemente im Verlaufe der letzten fünfundzwanzig Jahre und damit zusammenhängende Fragen von Cl. Winkler (Ber. **30**, 6—22. 1897). Ein interessanter Vortrag über den bezeichneten Gegenstand mit weiten Ausblicken in die Zukunft. *W. O.*

---

149. Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Kalium- und Natriumdampf von F. Giesel (Ber. **30**, 156—158. 1897). Die von Goldstein (Wied. Ann. **54**, 371) beobachteten und als allotrope

Formen gedeuteten gefärbten Krystalle der Halogenverbindungen der Alkalimetalle, welche bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen entstehen, sind von Wiedemann und Schmidt als Subhaloïde, von Elster und Geitel auf Grund ihrer Eigenschaft, negative Ladungen im Licht zu zerstreuen, als Lösungen der Alkalimetalle in den Salzen (Wied. Ann. **59,** 487) gedeutet worden. Der Verfasser teilt mit, dass sich dieselben Präparate leicht durch Erhitzen der trockenen Salze mit freiem Alkalimetall im zugeschmolzenen Rohre bei dunkler Rotglut erhalten lassen. Dabei ist die Natur des angewandten Metallsalzes für die Art der Farbe gleichgültig. Die Färbung ist nicht nur oberflächlich, wie bei der Wirkung der Kathodenstrahlen, sondern geht durch die Krystalle durch. In Wasser bleiben sie gefärbt, nur erhält man, nachdem sie gelöst sind, ungefärbte Lösungen und aus ihnen ungefärbte Krystalle.

Durch Erhitzen geht die Farbe weg; dabei ändert sich die vorhandene Färbung, namentlich die gelbbraune des Chlornatriums, und kann durch schnelles Abkühlen festgehalten werden; ebenso verhält sich das durch Kathodenstrahlen gefärbte Salz. So gelingt es, blaues Chlornatrium zu erhalten, das dem natürlichen blauen Steinsalz sehr ähnlich ist; der Verf. nimmt an, dass die beiden gleichartig sind. *W. O.*

---

150. Bemerkungen zu der Abhandlung von Herrn F. Giesel: Über künstliche Färbung von Krystallen der Haloïdsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natriumdampf von F. Kreutz (Ber. **30,** 403. 1897). Es wird darauf hingewiesen, dass der Verf. bereits früher dieselben Thatsachen beobachtet hat, wie die in jener Abhandlung beschrieben sind. Die entsprechenden Arbeiten sind in dem „Anzeiger der Ak. d. Wiss. in Krakau" 1892 bis 1896 erschienen. *W. O.*

---

151. Das Gesetz der Kontraktion beim Lösen von Zucker in Wasser von A. Wohl (Ber. **30,** 455—460. 1897). Extrapoliert man die spezifischen Gewichte von Rohrzuckerlösung auf den Gehalt von 100%, so erhält man das spezifische Gewicht des flüssig gedachten Zuckers: 1·56165 nach Scheibler, entsprechend einem spezifischen Volum 0·64035. Die verdünnten Zuckerlösungen zeigen ein geringeres spezifisches Volum, als sich aus der Summe des Zuckers und des Wassers berechnet, es liegt also eine Kontraktion vor. Diese setzt der Verf. proportional der in der Raumeinheit enthaltenen Menge Zucker x/V, multipliziert mit der in der Raumeinheit vorhandenen Wassermenge $(1-x)/V$. Ist also dv/V die auf die Raumeinheit bezogene Kontraktion (dv bezieht sich auf die Gewichtseinheit), so gilt $dv/V = a.x(1-x)/V^2$ oder $dv = a.x(1-x)/V$. Berechnet man den Koëffizienten a aus den Messungen über die Lösungsvolume zwischen 0·1 und 90%, so erweist er sich recht konstant; die äussersten Grenzen sind 0·00290 und 306, Mittel 0·00303. Die hiernach zurückberechneten Dichten zeigen Abweichungen in der fünften Dezimale, einmal eine Einheit in der vierten.

Daraus ergiebt sich der Ausdruck für das spezifische Volum der Zuckerlösungen von x Gehalt $v = (I-sx) - 0{\cdot}00303\ x\ (1-x)/(I-sx)$, wo $s = I - 0{\cdot}64035 = 0{\cdot}35965$, der Unterschied zwischen dem Volum und von l g Wasser und l g flüssig gedachten Rohrzuckers ist. *W. O.*

---

152. Die Explosion des Acetylens mit weniger als seinem eigenen Volum Sauerstoff von W. A. Bone und J. C. Cain (Journ. Chem. Soc. 1897, 26—41). Die Verbrennung des Acetylens mit ungenügenden Mengen Sauerstoff liefert Kohlenoxyd und Waserstoff, während Kohle abgeschieden wird. Methan bildet sich nicht, wie dies bei Äthylen unter ähnlichen Umständen geschieht; wohl aber entstehen geringe Mengen Kohlendioxyd neben Wasserdampf. Acetylen ist mit Sauerstoff sehr explosiv; es genügt bereits 0·2 bis 0·25 Volum Sauerstoff, um eine explosive Mischung zu erhalten, während Äthylen mindestens 0·65 braucht. *W. O.*

---

153. Die unmittelbare Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff von W. A. Bone und D. S. Jerdan (Journ. Chem. Soc. 1897, 41—61). Reine Kohle, die in einem Fletcherschen Ofen auf 1200° erhitzt war, gab im Wasserstoffstrom etwa ein Prozent eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Methan. Versuche wurden angestellt, um zu sehen, ob bei der angewandten Temperatur das Porzellan für die Ofengase durchdringlich ist; es ergab sich sowohl mit Luft, wie Wasserstoff und Stickstoff eine, übrigens sehr geringe, Diffusion, wesentlich von Kohlensäure. Um diese bei den entscheidenden Versuchen zu vermeiden, wurde das Rohr mit einem zweiten umgeben, durch das Wasserstoff geleitet wurde; Versuche erwiesen diese Anordnung als ganz befriedigend.

Weiter wurde die Bildung von Methan und Acetylen im Davyschen Bogen untersucht. Es erwies sich, dass sich rund 2·3 bis 3·8% Methan bildeten, und zwar mehr, bei höherer Spannung, während die Menge des Acetylens fast konstant blieb, 8·1 bei geringster und 7·5 bei höchster Spannung. Ziemlich derselbe Zustand, 2·5 Methan und 9·8 Acetylen wurden erreicht, als Methan mit dem Flammenbogen behandelt wurde; Acetylen gab 3·2 Methan und 9·9 Acetylen. Es handelt sich also offenbar um einen bestimmten Gleichgewichtszustand, der unabhängig von dem ursprünglichen erreicht wird. Die Versuche dauerten eine bis zwei Stunden; die Reaktion war um so geschwinder, je höher die Spannung war. *W. O.*

---

154. Über Strukturisomerie bei anorganischen Verbindungen von A. Sabanejew (Ber. **30**, 285—287. 1897). Obwohl von den isomeren Verbindungen salzsaures Hydroxylamin — unterchlorigsaures Ammon; salpetrigsaures Hydroxylamin — salpetersaures Ammon, chlor- und jodsaures Hydroxylamin — überchlor- und überjodsaures Ammon immer nur eine von beiden Formen bekannt und beständig ist, gelang es doch im sauren Ammoniumphosphit und unterphosphorigsauren Hydroxylamin zwei ganz beständige isomere Salze zu erhalten. Die kryoskopische Bestimmung in wässeriger Lösung ergab gleiches Molekulargewicht. *W. O.*

---

155. Über die Krystallform optisch aktiver Körper von H. Traube (Ber. **30**, 288. 1897). Gegen die Bemerkungen von Walden (s. oben) wird geltend gemacht, dass in den von ihm angeführten Fällen die beobachteten Erscheinungen zwar keine Nachweise gewendeter Formen enthielten, der Annahme solcher aber nicht widersprachen; insbesondere sei durch Ätzfiguren die Holoëdrie nicht nachgewiesen. *W. O.*

---

156. Spektrometrische Bestimmungen. — Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd und Wasser von J. W. Brühl (Ber. **30**, 162—172. 1897). Folgende neue Messungen werden mitgeteilt:

	$M\alpha$	M_{Na}	$M\gamma - M\alpha$
Äthyläther	22·31	22·41	0·53
Methylal	19·08	19·16	0·43
Orthoameisensäureäther	39·14	39·30	0·89
Orthokohlensäureäther	49·69	49·89	1·09
Hydrazin	8·82	8·87	0·27
as. Dimethylhydrazin	18·58	18·68	0·60
n. Buthylmethylamin	28·61	28·76	0·76
as. n. Butylmethylhydrazin	32·32	32·50	0·92

Dies Material, sowie älteres wird dazu benutzt, um die bereits früher (**18**, 514) dargelegten Gesichtspunkte weiter zu begründen und zu erweitern. *W. O.*

---

157. Über die optische Drehrichtung der Asparaginsäure in wässeriger Lösung von E. P. Cook (Ber. **30**, 294—297. 1897). Zur Entscheidung der widersprechenden Angaben über den Gegenstand wurde eine Untersuchung des mit besonderer Sorgfalt gereinigten Stoffes angestellt; sie ergab die spezifische Drehung für eine Lösung von 0·528% +4·36 bei 20°, für eine von 1·872% zu +3·78 bei 32°, +3·04 bei 40°, +1·55 bei 50°, +1·22 bei 60°, +0·0 bei 75°, −0·61 bei 77°, −0·76 bei 80° und −1·86 bei 90°. Das Zeichen ändert sich also mit der Temperatur. In sauren Lösungen dreht, wie schon bekannt, die Asparaginsäure stark nach rechts, in alkalischen nach links. Der Unterschied wird auf die Dissociation zurückgeführt, indem die Linksdrehung den Ionen zukommt, die durch Säurezusatz vermindert werden. Die Änderung der Drehrichtung mit der Temperatur kann aber nicht so erklärt werden, weil der Temperatureinfluss im allgemeinen zu klein dafür ist, doch wird auf die anomalen Leitfähigkeitsverhältnisse hingewiesen, die von Walden (**8**, 482) beobachtet worden sind. *W. O.*

---

158. Über die Einwirkung einer Mischung von Chlor und Wasserdampf auf glühende Kohle von A. Naumann und F. G. Mudford (Ber. **30**, 347—354. 1897). Entgegen einer Angabe von R. Lorenz (Ztschr. f. anorg. Chemie **10**, 74), nach welcher die Stoffe gemäss der Gleichung $Cl_2 + H_2O + C = 2\,HCl + CO$ reagieren sollen, wurde festgestellt, dass vielmehr $2\,Cl_2 + 2\,H_2O + C = 4\,HCl + CO_2$ die richtige Gleichung ist. Ausserdem wirken Kohlenoxyd und Chlor bei Gegenwart von Wasserdampf in solchem Sinne aufeinander, dass Kohlendioxyd neben Chlorwasserstoff entsteht. Nur bei höherer Temperatur, wo Kohlendioxyd auf Kohlenstoff unter Kohlenoxydbildung einwirkt, tritt auch dieses auf, und zwar mit steigender Temperatur zunehmend. Über 800° kann Kohlenoxyd bei Abwesenheit von freiem Chlor noch auf das Wasser einwirken, und Kohlendioxyd neben Wasserstoff geben. *W. O.*

---

159. Bemerkungen über die Verbrennung des Stickstoffgases von Lord Rayleigh (Journ. Chem. Soc. 1897, 181—186). Zunächst wird eine Angabe von Davy, dass der im Wasser aufgelöste Stickstoff an der Anode zu Salpetersäure

oxydiert wird, durch einen entsprechenden Versuch widerlegt; wird der Zutritt atmosphärischen Staubes ausgeschlossen, so ergiebt Elektrolyse mit 100 Volt während 24 Stunden kein Anzeichen von Säure.

Bei der Oxydation des Stickstoffs durch Sauerstoff unter dem Einfluss der elektrischen Entladung hatte sich ein Einfluss des Druckes herausgestellt, der die Bildung von Salpetersäure zu beschleunigen schien. Ein Reihe von Versuchen in der Richtung führten dazu, dass den grössten Einfluss die Weite des benutzten Gefässes übte. In einer Kugel von 0·37 Liter wurden 2000 ccm der gemischten Gase unter gleichen Umständen verbrannt, welche in einem Gefässe von 4·5 Liter 6800 ccm gaben. Der Druck erwies sich in grossen Gefässen als von ganz geringem Einfluss, während er in kleinen günstig wirkte.

Der schliesslich benutzte Apparat bestand aus einem Ballon von 50 Liter Inhalt. Der Transformator gab 8000 Volt an der offenen Sekundärspule; die vom Elektrizitätswerk gelieferte Spannung von 100 Volt wurde für die Primärspule auf 30 Volt reduziert und ein Strom von 50 Amp. benutzt; dies gab eine Absorption von 21 Liter in der Stunde, solange sich das Argon nicht zu sehr angehäuft hatte. Die Kalilauge für die Absorption wurde durch eine kleine Pumpe in Gestalt eines Springbrunnens im Gefässe bewegt, um die Absorption zu beschleunigen. Bezüglich des rätselhaften Einflusses des grossen Gefässes wird bemerkt: „Es scheint fast, als wäre der mit Sauerstoff verbundene Stickstoff, nachdem er die Flamme verlassen hat, für die Absorption noch nicht geeignet, und würde dies erst nach Verlauf einer gewissen Zeit." *W. O.*

---

160. Die Brechungskonstanten krystallisierter Salze von W. J. Pope (Journ. Chem. Soc. 1896. 1530—1546). Nach dem Vorgange von Dufet schlägt der Verf. Ausdrücke $= r\sqrt[3]{\alpha\beta\gamma}$ und $r = \sqrt[3]{O^2 e}$ für die mittleren Brechungskoëffizienten drei-, bez. zweiachsiger Krystalle vor; wegen der geringen Unterschiede zwischen den Koëffizienten desselben Salzes kann man diese Ausdrücke durch die bequemeren $r = \frac{\alpha+\beta+\gamma}{3}$ und $r = \frac{2O+e}{3}$ ersetzen. Vermindert man die Werte um eins und multipliziert sie mit dem Molekularvolum, so erhält man die der Molekularrefraktion von Gladstone entsprechenden Werte. Es wird nun zunächst die Frage behandelt, ob diese mit den an Flüssigkeiten beobachteten übereinstimmen. Eine entsprechende Rechnung an Wasser und Eis zeigt folgende Verhältnisse:

Strahl	Wasser	Eis
A	5·9304	5·9878
B	5·9573	6·0255
C	5·9708	6·0404
D	6·0042	6·0778
E	6·0445	6·1231
F	6·0790	6·1666.

Es besteht also ein Unterschied zwischen beiden, der die Versuchsfehler weit überschreitet. Salze in Wasser gestatten wegen der Dissociation keinen guten Vergleich, doch lässt sich nachweisen, dass zumeist mit steigender Konzentration sich die Molekularbrechung der des festen Salzes nähert.

Beim Vergleich der Messungen von Tutton (510) zieht der Verf. den Schluss, dass die Differenz der Molekularbrechungen für gleiche Unterschiede der Zusammensetzung nach den obigen Formeln berechnet viel konstanter ausfällt, als die von Tutton selbst gegebenen Zahlen. Der Verf. stellt demgemäss eine Tabelle der Refraktionen für eine Anzahl positiver und negativer Ionen auf, die sich auf den festen Zustand beziehen, und die nachstehend wiedergegeben ist:

Na	4·1	Co	13·18	SO_4	17·08
Li	4·45	Fe''	13·38	SeO_3	24·11
K	7·64	Fe'''	23·03	CrO_3	37·13
Rb	10·31	Cu	13·52	ClO_3	17·86
Cs	15·25	Mn	14·04	BrO_3	23·0
NH	11·38	Cd	16·53	S_2O_6	34·39
Sr	13·95	Al	14·61	$SnCl_6$	86·5
Ba	18·94	Cr'''	22·25	$SiFl_6$	11·51
Pb	30·02	Ta	16·52	H_2PO_4	21·6
Tl	22·14	Cl	10·99	H_2AsO_4	27·72
Mg	8·81	Br	17·26	Krystallwasser	5·7
Zn	12·40	J	29·04		
Ni	12·84	NO_3	13·47		

Die Zahlen gelten für die D-Linie; eine ausgedehnte Zusammenstellung der berechneten Werte mit den von verschiedenen Forschern beobachteten zeigt im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, so dass man die Molekularefraktion der festen Salze im wesentlichen als eine additive Eigenschaft in Bezug auf die beiden Ionen ansehen darf. *W. O.*

---

161. Die Refraktionskonstanten krystallisierter Salze von A. E. Tutton (Journ. Chem. Soc. 1897, 235—237). Bezüglich der Veröffentlichung von Pope (Ref. 160) bestreitet der Verf. zunächst diesem das Recht, sich als den ersten anzusehen, der die Refraktion fester Körper als eine additive Eigenschaft aufgefasst hat. Die Benutzung eines einfachen Mittelwertes der Brechungskoëffizienten statt der Rechnungsweise von Dufet rechtfertige sich dadurch, dass wegen der sehr geringen Doppelbrechung der untersuchten Salze beide Methoden praktisch das gleiche Resultat ergeben. Die von Pope angeführte bessere Übereinstimmung der entsprechenden Differenzen rühre ausschliesslich von Rechenfehlern in dessen Zahlen her und verschwinde, wenn man die richtigen Werte benutzt. Schliesslich wendet sich der Verf. gegen die Benutzung des Wassers für den Vergleich der Brechung im flüssigen und festen Zustande, da Wasser eine vielfach anomale Substanz sei. *W. O.*

---

162. Die Amyl- (sec. Butyl-Methyl-) Abkömmlinge der aktiven und inaktiven Glycerin-, Diacetylglycerin- und Dibenzoylglycerinsäure von P. Frankland und Th. Slater (Journ. Chem. Soc. 1897, 253—275). Zu Vervollständigung früherer (**22**, 650) Messungen und zur Prüfung einiger Beziehungen der optischen Drehung wurden von den genannten Säuren die Ester des aktiven wie racemisierten Amylalkohols untersucht. Der aktive Alkohol war nicht frei von racemischem; er hatte die spezifische Drehung — 4·62. Um ihn inaktiv zu machen, war eine ziemlich energische Erhitzung mit dem Natriumalkoholat nötig. Von diesen bei-

den Alkoholen und rechter wie inaktiver Glycerinsäure wurden die Ester hergestellt, ebenso wie von den aktiven und inaktiven Säureabkömmlingen der Glycerinsäure. Die Drehung dieser Produkte lässt sich nach den beiden Grundsätzen berechnen, dass erstens die optischen Antipoden die gleiche Drehung haben, und dass zweitens die Wirkungen mehrerer aktiver Gruppen in derselben Molekel sich additiv verhalten. Der letzte Satz liess sich durch das hier beigebrachte Beobachtungsmaterial wesentlich bestätigen.

L-Amyl-i-glycerat hatte die spezifische Drehung + 2·86 bei 11° und 2·79 bei 47°, der Temperatureinfluss ist also sehr gering. Ebenso verhielt sich der Ester der inaktiven Acetylglycerinsäure mit der spezifischen Drehung + 1·67. Der der inaktiven Dibenzoylglycerinsäure hatte + 1·70 bei 36° und 1·60 bei 99°; in Benzollösung wurden höhere Werte beobachtet, die mit steigender Verdünnung abnahmen.

Von den Estern des aktiven Alkohols mit aktiven Säuren gab das Glycerat — 11·54 bei 12·5° und 11·78 bei 45°. Diacetylglycerat gab — 17·27 bei 11·4° und — 21·27 bei 99·5°; das Dibenzoylglycerat gab + 19·76 bei 16° und + 13·93 bei 99·3°. Hier liegt also ein Fall bedeutender Temperaturempfindlichkeit vor.

Die Ester des inaktiven Alkohols mit den aktiven Säuren gaben endlich: Glycerat — 14·16 bei 14·3° und — 14·46 bei 48°; Diacetylglycerat — 19·46 bei 15·2° und — 23·27 bei 99·7°, also gleichfalls eine ziemlich grosse Temperaturempfindlichkeit; Dibenzoylglycerat + 18·27 bei 16° und 12·56 bei 100°.

Aus diesen Daten werden nun Vergleiche gezogen, indem die spezifischen Drehungen zweier Ester mit je einem inaktiven Bestandteil summiert und mit der spezifischen Drehung des Esters aus zwei aktiven Bestandteilen verglichen werden. So giebt:

Inaktive	Glycerinsäure	mit	aktivem	Alkohol	einen	Ester	mit	+ 2·79 bei 17°
Aktive	„	„	inaktivem	„	„	„	„	— 14·45
Aktive	„	„	aktivem	„	„	„	„	— 11·79
							ber.	— 11·66

In ähnlicher Weise sind die anderen Fälle berechnet. Es fällt auf, dass diese Rechnungen mit der spezifischen und nicht mit der molekularen Drehung geführt worden sind; in diesem Falle entsteht dadurch allerdings kein Fehler, da die Molekulargewichte aller verglichenen Stoffe gleich gross sind. Der Verf. findet eine recht gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung. Natürlich wird eine ähnliche Übereinstimmung auch erhalten, wenn man die Rechnung mit molekularen Drehungen ausführt.

Die Zahlen werden ferner zur Vervollständigung früherer Tabellen über die Drehungen der Ester der Glycerinsäure mit verschiedenen Alkylen benutzt. Die bekannten Beziehungen zeigen sich auch hier: es tritt beim Forschreiten in der Reihe ein Maximum auf, das aber nicht mit dem Maximum des Asymmetrieprodukts zusammenfällt, sondern gegen dies um 3 bis 4 Glieder verschoben ist.

Bezüglich des Temperatureinflusses ist hervorzuheben, dass ein solcher von grossem Betrage sich bei den Estern der aktiven Diacetyl- und Dibenzoylsäure zeigt, und dass es also dies aktive Radikal ist, dem die Erscheinung zugeschrieben werden muss. *W. O.*

Bücherschau.

Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen von F. Fischer. VII + 116 S. Braunschweig, Vieweg u. Sohn 1897. Preis M. 2.50.

Die Gegensätze berühren sich! Während die notleidende chemische Industrie in England und Frankreich bei der Untersuchung der Frage, woher die zunehmende Vorherrschaft Deutschlands in diesem Gebiete rührt, zu dem übereinstimmenden Ergebnis gekommen ist, dass sie in erster Linie auf die wissenschaftliche Ausbildung der deutschen Chemiker zurückzuführen ist, und in jenen Ländern daher die lebhaftesten Bemühungen im Gange sind, das deutsche Vorbild den heimischen Verhältnissen anzupassen, so macht sich in Deutschland in immer grösseren Kreisen eine Bewegung geltend, die nicht anders als rückläufig genannt werden kann, rückläufig in der Auffassung des Bildungsideals, und rückläufig in den Folgen der Industrie, wenn es ihr gelingt, sich durchzusetzen. Es ist dies die Bewegung für die Einführung eines allgemeinen chemischen Staatsexamens.

Das angestrebte Ziel ist ein von Reichswegen geregeltes Examen, analog dem der Pharmaceuten und Mediziner; es umfasst eine grosse Anzahl von Fächern, deren Kenntnis dem Chemiker unzweifelhaft höchst nützlich ist, und setzt ein mindestens vierjähriges Studium voraus, in welchem frühestens im letzten Jahr mit der Ausführung einer selbständigen Untersuchung begonnen werden darf. Diese Arbeit wird als von wesentlich geringerem Umfang gedacht, als die übliche Doktorarbeit.

Während anfangs infolge einer rührigen Agitation, über die das Nähere in dem vorliegenden Werke nachzulesen ist, sich verhältnismässig Viele für die Sache ausgesprochen haben, beginnt jetzt die Einsicht aufzutauchen, dass es sich um eine viel einschneidendere und gefährlichere Massregel handelt, als ursprünglich angenommen wurde. Insbesondere ist der wesentlichste Zug in unserem Bildungsgange für den technischen Chemiker, die Freiheit der individuellen Entwicklung, durch eine ins Einzelne gehende Prüfungsordnung auf das schwerste bedroht; das unschätzbare Mittel dieser Entwicklung, die selbständige wissenschaftliche Arbeit, würde in dem Masse in den Hintergrund gedrängt werden, als die Ableistung des Reichsexamens mehr und mehr das Ziel der studierenden Jugend ist. Um diesen Entwicklungsgang klar vor sich zu sehen, braucht man nur an das Schicksal der medizinischen Doktordissertationen zu denken: während sie früher einen bemerkenswerten Teil der wissenschaftlichen Arbeit in der Medizin darstellten, zählen sie heute überhaupt nicht mehr mit. In diesem Falle kann man diese Entwicklung mit dem Interesse der Gesamtheit motivieren, welches von jedem einzelnen Mediziner einen bestimmten Umfang von Kenntnissen fordert, da jeder einzelne in die Lage kommen kann, sie anwenden zu müssen. Im Falle der chemischen Industrie ist es aber umgekehrt; hier liegt der Erfolg in der Spezialisierung.

Der ganzen Bewegung liegt der Gedanke zu Grunde, dass man die Tüchtigkeit der Chemiker durch ein möglichst strenges Examen erhöhen könne. In England und namentlich in Frankreich ist dieser Gedanke auf das intensivste durchgeführt worden, und diese Länder haben nur relative Rückschritte zu verzeichnen. In Deutschland ist das entgegengesetzte Experiment im grössten Massstabe an-

gestellt worden: Das System der vollkommenen Freiheit, wie es sich im Anschlusse an unsere Universitätseinrichtungen entwickelt hat. Das Resultat liegt vor Jedermanns Augen.

Und in dem Augenblicke, wo die Nachbarländer dieses Hindernis ihrer Entwicklung einzuschränken und zu beseitigen sich bemühen, wollen wohlmeinende aber nicht hinlänglich orientierte Männer in Deutschland der eigenen glänzenden Entwicklung diesen Stein in den Weg legen!

Nein, nicht durch Examina, sondern nur durch immer kräftigere Entwicklung der wissenschaftlichen Selbständigkeit — was einigermassen das Gegenteil vom Examenwissen ist — können wir die Leistungsfähigkeit unserer Chemiker steigern. Mag die Technik uns sagen, was sie an den Hilfskräften vermisst, die die Hochschulen ihr liefern. Die Frage aber, auf welchem Wege die vorhandenen Lücken am besten auszufüllen sind, kann ausschliesslich von den hierin allein Zuständigen, den Lehrern, mit Erfolg verhandelt werden. Daraus ergiebt sich, dass die Frage, ob und wieweit examiniert werden soll, eine sozusagen häusliche Angelegenheit ist und bleiben muss, die innerhalb der Hochschule, bez. zwischen dieser und der vorgesetzten Behörde allein verhandelt werden kann.

Die Wichtigkeit, welche der erörterten Frage auch für die allgemeine Entwicklung der Wissenschaft anhaftet, mag die Ausführlichkeit rechtfertigen, mit der sie hier in Anlass des vorliegenden Werkes behandelt worden ist. Das Buch selbst enthält eine dankenswerte, wenn auch nicht vollständige Zusammenstellung des Materials für die vorliegende Bewegung, und zwar im Sinne der Befürworter des Reichschemikerexamens. *W. O.*

Die Elektrizität von Dr. G. Albrecht. 167 S. Schröder & Co., Heilbronn a/N. 1897. Preis geb. M. 2.—.

Unter den vielen Büchern, welche in neuerer Zeit für den Zweck der Einführung in die Elektrizitätslehre auf den Markt gelangt sind, zeichnet sich das vorliegende zur angenehmen Überraschung des Ref. als ein auffallend gut und sachgemäss geschriebenes aus. Die Darstellung ist klar und richtig, und wo Hypothesen eingeführt werden, sind sie als solche deutlich gekennzeichnet. Das Werk zerfällt in die Kapitel: Magnetische Erscheinungen; — elektrische Ströme und ihre Wechselwirkung mit Magneten; — Gesetze des elektrischen Stromes; — Beziehungen zwischen elektrischen Strömen und chemischen Erscheinungen; — elektrostatische Kräfte und ihr Grundgesetz; — Verhalten der Körper im elektrostatischen Felde; — praktische Anwendungen der elektrischen Erscheinungen und ihre Beziehungen zu Licht und Wärme.

Es ist, wie man sieht, ein ziemlich ausgedehnter Boden, den der Verf. zu bearbeiten unternimmt. Man darf ihm das Lob sagen, dass die Arbeit nie oberflächlich ist. An einzelnen Stellen wird vielleicht der Anfänger nur langsam vordringen können; doch darf er sich seinem Führer ruhig überlassen, da die vorhandenen Schwierigkeiten reelle, und nicht durch diesen verschuldete sind.

Der Preis von 2 Mark ist für das gut ausgestattete und hübsch gebundene Buch auffallend niedrig und wird dazu beitragen, ihm eine grosse Verbreitung zu sichern. *W. O.*

Leitfaden für die quantitative chemische Analyse unter Mitberücksichtigung von Massanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse von C. Friedheim. Fünfte gänzlich umgearbeitete Auflage von Rammelbergs Leitfaden für die quantitative Analyse. XII + 515 S. Berlin, C. Habel, 1897. Preis M. 10.—.

Das vorliegende Werk erweist sich bei der Durchsicht als eine sorgfältig geschriebene Anweisung, saubere Analysen zu machen, die offenbar auf vielfältiger Erfahrung beruht. Auch sind einige Ansätze gemacht worden, die Befruchtung, welche die analytische Chemie durch die Entwicklung der allgemeinen Chemie erfahren hat, dem Inhalte zu gute kommen zu lassen. Nach der Meinung des Ref. könnte in dieser Beziehung allerdings sehr viel mehr geschehen. Die quantitative Analyse bietet unaufhörlich Gelegenheit, auf allgemeine Verhältnisse als die Grundlagen der vorgeschriebenen Massnahmen hinzuweisen und kann in solcher Richtung für die Ausbildung des „denkenden Chemikers", die auch der Verf. anstrebt, in sehr viel grösserem Massstabe verwertet werden, als hier geschehen. So hat z. B. Ref. die Theorie der acidimetrischen Indikatoren, die so einfach und lehrreich ist, in dem Buche vermisst.

Sind dies Lücken, über deren Bedeutung man verschiedener Meinung sein kann, so müssen die Darlegungen über die Genauigkeit der Analysen auf S. 10 u. ff. unmittelbar als irreführend bezeichnet werden. Der Verf. bemüht sich, ausführlich zu beweisen, dass je geringer der Gehalt der gewogenen Verbindung an dem zu bestimmenden Bestandteil ist, um so genauer das Resultat der Analyse ausfällt, und vermischt dabei in ganz unzulässiger Weise relative und absolute Differenzen. So berechnet er, dass 0·01 g Fehler beim Baryumsulfat 0·135927 g (!) Schwefel statt 0·1373 ergiebt, und findet den entsprechenden Fehler von 0·001373 siebenmal geringer. Thatsächlich bleibt der Fehler ein Prozent hier wie dort, und der vom Verf. betonte Vorzug schwerer Verbindungen kommt nur dann zur Geltung, wenn die absolute Menge des zu bestimmenden Bestandteils so klein ist, dass die Wägungsfehler von der Ordnung einiger Zehntelmilligramme bereits ins Gewicht fallen. Wo aber, wie gewöhnlich, dem Analytiker beliebige Mengen seiner Probe zu Gebote stehen, spielt der erwähnte Umstand überhaupt keine Rolle.

Dies sind Trivialitäten; dass es aber noch heutzutage notwendig ist, auf Unklarheiten in dieser Beziehung in einem Lehrbuch hinzuweisen, dessen Verfasser sich langjähriger Unterrichtserfahrungen rühmt, zeigt wenigstens teilweise, wo die Hebel für die von der Technik so dringend gewünschte bessere Ausbildung der Chemiker in der analytischen Chemie einzusetzen sind. *W. O.*

Elektrische Wechselströme von G. Kapp, deutsch von H. Kaufmann. 2. Aufl. 92 S. Leipzig, O. Leiner 1897. Preis M. 2.—; geb. M. 2.75.

Die erste Auflage des vorliegenden, zur ersten Einführung bestimmten Werkes ist in zwei Jahren vergriffen worden. In der eben erschienenen zweiten sind keine erheblichen Veränderungen vorgenommen worden, so dass das Buch seinen Charakter als Einführungswerk beibehalten hat. Wegen der Bedeutung der Wechselströme für die physikalische Chemie braucht nur auf die merkwürdigen Synthesen und Zersetzungen hingewiesen zu werden, die in letzter Zeit durch sie erhalten worden sind. *W. O.*

Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie methodisch bearbeitet von R. Arendt. 6. Aufl. 125 S. Hamburg u. Leipzig, L. Stoss, 1897. Preis M. 1.—.

Die vielfachen Auflagen des „Leitfadens" sind ein Zeugnis dafür, dass die vom Verf. angestrebte Reform des ersten Chemieunterrichts, die wesentlich auf die Loslösung von der naturhistorischen Anordnung des Materials gerichtet ist, Boden und Entwicklung gefunden hat. In diesen Bestrebungen kann man nur aufrichtig mit dem Verf. sympathisieren.

Der „Leitfaden bringt in gedrängter Kürze das Notwendigste für den ersten Unterricht und ist den angedeuteten Grundsätzen gemäss sehr zweckmässig angeordnet. Das Interesse des Ref. an dem Buch mag durch die nachstehenden Monita belegt werden.

S. 28 fehlt eine Angabe, auf welche Erfahrungsthatsachen der Unterschied zwischen Verbindung und Element gegründet wird.

S. 38 müssten sämtliche empirischen Grundgesetze der Stöchiometrie, das Gesetz der konstanten, das der multiplen Proportionen und das der Verbindungsgewichte dargelegt werden, bevor die Atomhypothese eingeführt wird. Auch ist S. 39 die Definition der Molekel ungenügend.

S. 48: Metaphosphorsäure geht in wässeriger Lösung unmittelbar in Orthophosphorsäure über, ohne dass inzwischen Pyrosäure nachgewiesen werden kann.

S. 49: Als Name für die Salzbestandteile wäre hier das Wort Ion, bez. Anion und Kation einzuführen.

S. 65: Die Gleichung für die Bildung des Phosphorwasserstoffs enthält eine unrichtige Formel des Kaliumhypophosphits. Der Wasserstoff darin gehört nicht dem Hydratwasser des Salzes zu, und darf daher nicht willkürlich fortgelassen werden, wie es der Verf. wohl der Kürze wegen gethan hat.

S. 96 ist als Eigenschaft des Tannins angegeben, dass es tierische Häute in Felle verwandelt. *W. O.*

Die Geometrie der Wirbelfelder von A. Föppl. X + 108 Seiten. Leipzig, B. G Teubner 1897. Preis: M. 3.60.

Das Bändchen ist als eine Ergänzung des Werkes des Verf. über die Maxwellsche Theorie der Elektrizität (**16**, 189) gedacht, dessen früher geplanter zweiter Band aus äusseren Gründen nicht zur Ausführung gelangt ist. Es behandelt in geometrischer, nicht physikalischer Hinsicht die Theorie der Vektorfelder, d. h. die Theorie der räumlich geordneten gesetzmässigen Zustände. Wie sich die skalaren Funktionen durch Linien und Flächen veranschaulichen lassen, so lassen sich die Feldeigenschaften (der Name „Feld" ist leider wenig glücklich gewählt) durch das Bild einer idealen, mit sachgemäss angeordneten Teilgeschwindigkeiten behafteten Flüssigkeit darstellen; der Verf. macht von dem Bilde einen bewussten und ausgedehnten Gebrauch.

Erwägt man, dass die merkwürdigen Eigenschaften der elektromagnetischen Energie wesentlich die Folgen der geometrischen Eigenschaften ihrer Faktoren sind, während der rein physikalische Teil der vorhandenen Beziehungen nicht viel verwickelter erscheint, als bei den anderen Energieformen, so wird man das vorliegende Werk, das jenen fremdartigeren Anteil losgelöst von diesem Bestandteil darstellt, besonders gern begrüssen. *W. O.*

Grundzüge der Elektrochemie von W. Löb. VIII + 140 S. Leipzig, J. J. Weber, 1897. Preis M. 3.—.

Neben den vorhandenen kürzeren Lehrbüchern der Elektrochemie von Le Blanc, Lüpke und Jahn wird das vorliegende immerhin seinen Platz einnehmen, wenn es auch keines von ihnen, insbesondere die pädagogisch so wohlgelungenen beiden erstgenannten verdrängen wird. Es giebt im Anschluss an die neueren Anschauungen eine kurzgefasste Zusammenstellung des Wissenswerten in den Kapiteln: Grundvorstellungen; Theorie der Lösungen; Leitfähigkeit der Elektrolyte; elektromotorische Kräfte; Anwendungen der osmotischen Theorie; Polarisation; Stromquellen; Zersetzung durch den elektrischen Strom; Anhang.

In Bezug auf Anordnung und Darstellung bleibt für manche Wünsche Raum. So ist es ganz verfehlt, dass die Betrachtung des Faradayschen Gesetzes an das Ende des Werkes (S. 112) gelegt ist, da doch die gesamte Elektrochemie keinen Schritt ohne dies Gesetz thun kann. Die wenigen Worte darüber S. 7 und S. 15 reichen dafür nicht aus.

Die Beschreibung der Methoden zur Widerstandsmessung S. 34 ist unvollständig, insbesondere wird ein ganz ungeeignetes Widerstandsgefäss (das aus der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts herrührt) angegeben. Die Angabe über das Kapillarelektrometer S. 43 ist unrichtig; man kann leicht auf 0·001 V., und mit etwas Sorgfalt auf 0·0001 V. messen; auch ist die dort gezeichnete Form zu Gunsten anderer, ebenso bequemer und genauerer gegenwärtig angegeben. Unvollständig ist S. 70 die Definition der Stromstärke (die Bezeichnung Intensität sollte hier ganz vermieden werden) als der Menge Elektrizität, die den Leiter durchströmt, da der Bezug auf die Zeiteinheit fehlt. S. 74 ist die Ableitung des Gibbs-Helmholtzschen Gesetzes unübersichtlich durch die Einführung der Stromstärke (die gar nichts mit dem Gesetz zu thun hat) an Stelle des Potentials geworden. Der Anfänger wird nicht begreifen, wie in der Schlussformel neben der der Stromstärke proportionalen elektrischen Energie EJ die Reaktionswärme Q stehen kann, die er in den Lehrbüchern als eine rein thermochemische Grösse ohne jede Beziehung zu elektrischen Strömen findet. Auf die Antwort, dass Q vermöge des Faradayschen Gesetzes auf die der Stromstärke J proportionale Stoffmenge zu beziehen ist, hat ihn der Verf. nicht hingewiesen, und kann er bestenfalls erst 38 Seiten später kommen. Alle diese Unklarheiten fallen weg, wenn man von vornherein mit Potentialen und Elektrizitätsmengen rechnet.

So wäre noch dies und jenes zu nennen. Dem gegenüber aber kann immerhin darauf hingewiesen werden, dass das Büchlein eine ziemlich grosse Menge positiven Wissens in genügender Form vermittelt, und somit auch seinen Nutzen haben wird, wenn es auch den genannten Werken gegenüber nach keiner Richtung einen Fortschritt darstellt. *W. O.*

Elektrische Ströme. Zehn Vorträge über die physikalischen Grundlagen der Starkstrom-Technik von E. Cohn. 182 S. Leipzig, S. Hirzel. Preis M 3.60.

Gegenüber den vielen Büchern über den gleichen Gegenstand nimmt das vorliegende in bestimmtem Sinne eine ausgezeichnete Stellung ein. Es enthält das Wesentlichste der elektromagnetischen Energetik in einer von Hypothesen befreiten, und dadurch wundervoll einfach erscheinenden Form. War es noch zu beweisen nötig, so liegt hier ein glänzendes Beispiel dafür vor, wie die Ausschaltung der

hypothetischen Bilder nicht nur dem Verständnis keine Erschwerung bereitet, sondern im Gegenteil es ausserordentlich erleichtert. Die vom Verf. gewählte Darstellungsweise schliesst sich nicht der von Ebert (18, 321) gegebenen an, beruht aber, wie natürlich, auf den gleichen Grundlagen.

Der Inhalt zerfällt in die Kapitel: Die Arten der Energie; Wirkungen des elektrischen Stromes; Kräfte auf Stromträger im magnetischen Felde; das magnetische Feld gegebener Ströme; das Ohmsche Gesetz; Messinstrumente; Induktionsströme; Dynamoelektrische Maschinen und Elektromotoren, Wechselstrom und Gleichstrom; Mehrphasenstrom.

Den Lesern der Zeitschrift kann das vorliegende Werkchen dringend empfohlen werden; es verdankt die Durchsichtigkeit und Klarheit seines Inhaltes nicht der Beschränkung auf Oberflächliches, sondern der Durchdringung des Gebietes von Seiten des Verfassers bis zum Wesentlichen. *W. O.*

Die Mechanik des Weltalls in ihren Grundzügen dargestellt von L. Zehnder. 176 S. Freiburg i./B., Leipzig und Tübingen, J. C. B. Mohr 1897. Preis M. 3.—.

Die Arbeit enthält einen neuen Versuch, die Gesamtheit der physikalischen Erscheinungen auf rein mechanische Vorgänge an der Materie und dem Äther zurückzuführen, wobei der letztere gleichfalls als Materie, nur von sehr geringer Dichte aufgefasst wird. Bei der wiederholt betonten Stellung des Ref. zur mechanistischen Hypothese wird man an dieser Stelle nicht ein neues Eingehen auf die prinzipielle Frage erwarten. Andererseits ist der Verf. ein anerkannter Physiker, der sich im Gebiete der Experimentalforschung bewährt hat, so dass man seinen Darlegungen mit mehr Vertrauen zu folgen geneigt sein wird, als den meist ziemlich unverantwortlichen gelegentlicher Physiko-Philosophen.

Der Verf. hat seine Darlegungen in gemeinverständlicher Form mit sehr geringem mathematischen Apparat gegeben und sich selbst dadurch der wertvollsten Kontrolle seiner Gedanken beraubt. Denn ich glaube nicht, dass er z. B. Seite 18 oben seine Auffassung der Kraftlinien im Falle eines Dauermagneten hätte aufrecht erhalten wollen, nach welcher sie auf Verschiedenheiten der Ätheratomgeschwindigkeiten beruhen, wenn er versucht hätte, diesen Gedanken in eine physikalische Gleichung zu fassen; jedenfalls kann ich nicht einsehen, wie ein solcher Zustand ohne Energieaufwand sich dauernd soll halten können. Ebenso erscheint es unbegreiflich, wie zwei aufeinanderstossende Atome sollen aneinander haften bleiben, wenn nicht auf irgend eine Weise für Energieabfuhr gesorgt ist, da sie durch ihre gegenseitige Beschleunigung genau so viel Energie gewonnen haben müssen, als nötig ist, um später wieder mit der anfänglichen relativen Geschwindigkeit auseinanderzugehen. Der Seite 32 erwähnte und gezeichnete Zusammenhalt kann ja doch nur zu stande kommen, wenn zwischen beiden Atomen ein Äthervakuum besteht. Wie ein solches zu stande kommen soll, geht aus den Erörterungen auf Seite 31 nicht hervor, obwohl der Verf. nach Ausweis der Anmerkung, die die Magdeburger Halbkugeln als Beispiel heranzieht, wohl an die Notwendigkeit eines solchen gedacht haben mag.

Dies sind einige Bedenken, die sich auch abgesehen von der prinzipiellen Frage aufdrängen. Aber selbst wenn sie sich heben liessen — um wieviel wären wir dann weiter? *W. O.*

Vorlesungen über Thermodynamik von M. Planck. VII + 248 Seiten. Leipzig, Veit & Co. 1897. Preis: in Leinwand kart. M. 7.50.

Mit der Veröffentlichung des vorliegenden Lehrbuches hat der Verf. sämtlichen Naturwissenschaftlern, insbesondere den Physiko-Chemikern einen schätzenswerten Dienst erwiesen. Fehlt es auch nicht an wertvollen Büchern über den Gegenstand, so sind diese doch älteren Datums und entsprechen nicht mehr ganz dem Stand des Wissens von heute. Denn wenn auch zu den Ergebnissen, die wir Clausius, Kirchhoff, Helmholtz und W. Thomson verdanken, inzwischen nicht viel prinzipiell Neues hinzugekommen ist, so hat doch einerseits die Art der Auffassung, andererseits insbesondere das Gebiet der Anwendungen erhebliche Verschiebungen und Erweiterungen erfahren. War früher die Theorie der Dampfmaschinen das wesentliche konkrete Ergebnis der Thermodynamik, auf das die Lehrbücher hinauskamen, so ist es jetzt in sehr charakteristischer Weise die Theorie der chemischen Gleichgewichte, in welcher die Thermodynamik oder richtiger Energetik ihre schönsten Triumphe feiert.

Wie es bei der wissenschaftlichen Stellung des Verfassers nicht anders zu erwarten war, haben wir es mit einem klar durchgedachten und wohl abgerundeten Werk zu thun, das daneben an die mathematische Vorbildung des Lesers nur geringe Anforderungen stellt, die nicht über die Elemente der Differential- und Integralrechnung hinausgehen. In der Vorrede bemerkt der Verf., dass er in dem Werke an dem in seinen früheren Abhandlungen befolgten Gedankengange nichts Wesentliches zu ändern gefunden habe. Dem Ref. scheint doch zu seiner grossen Genugthuung eine, wenn auch noch sehr reservierte Annäherung an den von ihm vertretenen Standpunkt unverkennbar zu sein — nun, vielleicht ist das Selbsttäuschung. Aber er hofft doch allmählich beim Verf. die Anerkennung des Umstandes zu erleben, dass die bisherigen Anwendungen der Energetik und insbesondere des Entropieprinzips nicht auf dem Falle der Vermehrung der Entropie, sondern auf dem hypothetischen Grenzfall von deren Konstanz beruhen, dass mit anderen Worten von der Clausiusschen Doppelformel $\int \frac{dQ}{T} \geqq 0$ nur die Gleichung, nicht die Ungleichung zur Verwendung gekommen ist.

Was Einzelheiten anlangt, so ist zu Seite 57 zu bemerken, dass schon Gay-Lussac die Unabhängigkeit der inneren Energie der Luft vom Volum bewiesen hat, und nicht erst Thomson und Joule. Seite 63 ist der Anteil Thomsens an der Ausbildung des thermochemischen Algorithmus falsch geschildert. Seite 64 beruht die Behauptung, dass vor und nach der Diffusion zweier idealer Gase die vorhandenen Energien im Anfangs- und Endzustande genau gleich seien, auf Willkür. Seite 108 liegt eine Vermischung von Zuständen mit passiven Widerständen und metastabilen, bezw. labilen Zuständen vor, die sorgfältig auseinander gehalten werden sollten. Und so wäre vielleicht noch diese und jene Kleinigkeit zu erinnern.

Insgesamt haben wir es aber mit einem Werke zu thun, das infolge seiner klaren und sorgfältigen Darstellung und namentlich infolge des besonderen Interesses, das der Verf. den Aufgaben der allgemeinen Chemie zugewendet hat, sowohl jüngeren wie älteren Mitarbeitern unseres Gebietes auf das wärmste empfohlen werden kann. *W. O.*

V. v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie. 9. Aufl. von H. Klinger. XII + 526 Seiten. Bonn, F. Cohen 1897. Preis: M. 9.—, geb. M. 10.—.

Es ist schon bei früherer Gelegenheit bemerkt worden, dass der Text der älteren Auflagen dieses vielbenutzten Lehrbuches, welcher zu manchen Klagen Anlass gab, noch vom ursprünglichen Verfasser einer so gründlichen Umarbeitung unterzogen worden ist, dass jene Bedenken im wesentlichen gehoben waren. Ganz hat sich damals die Bevorzugung hypothetischer Bilder gegenüber der unmittelbaren Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse nicht ausmerzen lassen, und auch in der vorliegenden Auflage werden noch an manchen Stellen hypothetische Bilder wie thatsächliche Wahrheiten vorgetragen (Seite 7: „Die Wärmeerscheinungen beruhen auf einer ungemein lebhaften, hin- und herfahrenden Bewegung der kleinsten Körperteilchen.“), ebenso wie die Atomhypothese entwickelt wird, bevor noch eine einzige chemische Thatsache beschrieben ist.

Um noch gleich einen anderen Punkt zu berühren, hat der Verf. unbegreiflicher Weise die Mühe gescheut, die vollkommen sinnlos gewordenen Atomgewichte für $O = 15{\cdot}96$ auf $O = 16{\cdot}00$ umzurechnen. Die zur Rechtfertigung in der Vorrede gemachten Bemerkungen wirken nicht überzeugend.

Argon und Helium finden sich sachgemäss erwähnt, doch ist zu erwähnen, dass bezüglich des Atomgewichts dieser beiden Elemente nach Ansicht des Ref. die Bemerkung des Verf.: „Hierüber ist bis jetzt nichts mit Sicherheit bekannt“, nicht zutrifft; vielmehr ergiebt das Verhältnis der spezifischen Wärmen mit aller Sicherheit, dass hier Atom- und Molekulargewicht gleich sind.

Soweit der Widerspruch. Daneben soll aber nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, dass das Werk eine Fülle sachgemäss geordneten und dargestellten Materials enthält und mit anerkennenswerter Sorgfalt auf den wissenschaftlichen Standpunkt der letzten Zeit gebracht worden ist. Ist daneben auch manches stehen geblieben, was sich mit diesen Ergebnissen nicht ganz verträgt (so Seite 308 unten der Tadel gegen die älteren elektrochemischen Ansichten, der den neuen gegenüber nicht mehr zutrifft), so ist doch im wesentlichen ein inhaltreiches und zuverlässiges Werk geschaffen, das nicht nur dem Anfänger, sondern auch dem älteren Chemiker gute Dienste leisten wird. Ohnedies darf mit Sicherheit darauf gerechnet werden, dass sich bald bei Gelegenheit der zehnten Auflage die Möglichkeit ergeben wird, vorhandene Anstände zu beseitigen, und das Buch in allen Teilen auf die Höhe zu bringen, die es in den meisten bereits einnimmt.

W. O.

Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle von B. Neumann. VIII + 224 S. Halle a./S., W. Knapp 1897. Preis: M. 7.—.

Neben den vorhandenen Werken über den Gegenstand nimmt das vorliegende insofern eine ausgezeichnete Stellung ein, als es ganz auf dem Boden der neueren Anschauungen steht, so dass die Beschreibung sämtlicher Vorgänge im Sinne der Dissociationstheorie durchgeführt ist. Von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden hat der Verf. nur die aufgenommen, welche nach seiner Erfahrung sich für den allgemeinen Gebrauch eignen.

Bezüglich der Darstellung und der Beschreibung der Einzelheiten hat der Ref. nichts zu erinnern gefunden. Das Buch wird sicher seinen Weg sowohl in das Unterrichts- wie in das Betriebslaboratorium finden und sich an beiden Orten als ein tüchtiger Führer erweisen.

W. O.

Die elektrischen Messinstrumente von W. Biscan. Die wissenschaftlichen Messinstrumente und Messbehelfe. 102 S. Leipzig, O. Leiner, 1897. Preis M. 3.—, geb. in Leinw. M. 3.75.

Das vorliegende Werkchen enthält, nach einleitenden Kapiteln über das Messen im allgemeinen und die Wirkung des Stromes, Beschreibungen von Voltametern, Galvanometern, Elektrodynamometern, Elektrometern und Normalelementen. Die gegebenen Beschreibungen sind meist sachgemäss und richtig, doch ist die Auswahl der geschilderten Apparate sehr einseitig und willkürlich, bez. zufällig. Die Instrumente des Weston-Typus fehlen, ebenso fehlt das Kapillarelektrometer, um nur einiges zu nennen. Als wesentlicher Mangel muss endlich bezeichnet werden, dass das wichtigste elektrische Messinstrument, der Widerstand, überhaupt nicht erwähnt wird. Bedenkt man, dass das Galvanometer seinen Wert als Messinstrument in den meisten Fällen erst durch die sachgemässe Mitbenutzung von Widerständen gewinnt, so wird man den Mangel als sehr erheblich bezeichnen müssen.

W. O.

Einführung in die Elektrotechnik, die Erzeugung starker elektrischer Ströme und ihre Anwendung zur Kraftübertragung von Th. Erhard. VI + 183 S. Leipzig, J. A. Barth, 1897. Preis geb. M. 4.80.

In den Kapiteln: Masseinheiten; Magnetismus und Induktion; Bestimmung des Wertes elektrischer Grössen; Gleichstrommaschinen; Wechselströme und ihre Messung; Wechselstrommaschinen; Transformatoren; Akkumulatoren; Elektrische Kraftübertragung durch Gleichstrom und durch Wechselstrom — bietet uns der Verf. ein Werk, das sich wesentlich an angehende Ingenieure wendet, wegen seiner sachgemässen, von popularisierender Oberflächlichkeit ganz freien Beschaffenheit aber auch dem Physiko-Chemiker von grossem Werte sein muss, der sich auf eine technische Laufbahn als Elektrotechniker vorbereiten will.

Anf Einzelheiten ist kaum einzugehen; gelegentliche Stichproben haben den Ref. von der Klarheit und Richtigkeit der Darstellung überzeugt.

Sehr lehrreich ist die Bemerkung S. 12, dass der Verf. aus pädagogischen Gründen auf die Aufstellung und Diskussion der sog. Dimensionen der vorkommenden Grössen verzichtet, „da sie . . . wie der Verf. oft beobachten konnte, das Verständnis mehr erschweren als erleichtern".

Das ganze Buch ist wie die anderen, besseren dieses Gebietes ein sehr anschauliches Zeichen für den segensreichen Einfluss der Technik auf die Wissenschaft. Während in letzterer bei der noch vorherrschenden Anschauungsweise die Hypothesen blühen, hat sich die Technik derselben vollständig entledigt und arbeitet, der Not gehorchend (und vielleicht auch dem eigenen Trieb), nur mit messbaren Grössen. Ebenso ist es beim Energiebegriff gewesen, und ähnliche Vorgänge sind auch in anderen Gebieten zu erwarten.

W. O.

Ueber die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozess.

Von

H. Luggin.

(Mit 2 Figuren im Text.)

A. Die photoelektrischen Reaktionen.

Keine Klasse lichtempfindlicher Körper ist öfter und vielseitiger in Bezug auf ihr Verhalten im Lichte untersucht worden, als die Silberhalogene, und doch ist unsere Einsicht in gar manche andere photochemische Vorgänge weiter gediehen[1]). Die Lichtreaktionen der Silberhalogene sind zwar enorm empfindlich — gerade darauf beruht ja die Bedeutung dieser Körper für die Photographie, — sie sind aber auch kompliziert und vor allem: sie verlaufen nie derart, dass man aus dem belichteten Salze ein einheitliches Zerfallprodukt isolieren könnte. Am schlimmsten steht die Sache für den praktisch wichtigsten Fall der latenten Bilder, deren chemische Natur auch jetzt noch mitunter angefochten wird.

Besser als für die Erforschung der rein chemischen Frage nach der Reaktionsgleichung sind die Chancen für eine Erforschung der dynamischen Beziehungen, welche die Zersetzungsvorgänge im Lichte kennzeichnen. Nach Erfahrungen, die man auf anderen Gebieten gemacht hat, ist es zudem gar nicht ausgeschlossen, dass die Dynamik des Systems auch Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus geben könne.

Die Methoden des Thermochemikers werden zwar bei dem gestellten Probleme ebenfalls versagen, schon weil es sich um zu geringfügige Umsetzungen handelt; auch Versuche, die Arbeit, welche das Licht am Silberhalogene geleistet hat, durch nachträgliche Elektrolyse

[1]) Beispiele derartiger genauer bekannter Lichtreaktionen sind: Der Zerfall des Jodwasserstoffgases im Lichte (M. Bodenstein, Diese Zeitschr. **22**, 22—23 (1897)) und: Die Einwirkung von Brom oder von Quecksilberchlorid auf Oxalate, die besonders von M. Roloff (Diese Zeitschr. **13**, 320—365) systematisch studiert worden sind.

des Silbersalzes zu ermitteln, führen zu keinem Ziele[1]). Die photoelektrischen Erscheinungen aber schienen mir ein Mittel zu bieten, um die Leistung des Lichtes während der Belichtung selbst zu studieren.

§ 1. Schon im Jahre 1839 hat Becquerel gezeigt, dass beim Belichten von Silberhalogenen unter Umständen elektrische Ströme entstehen können. Werden zwei Silber- oder Platinplatten, die durch ein empfindliches Galvanometer gegenseitig verbunden sind, mit einem Silberhalogen bedeckt und in einen Elektrolyten getaucht, so entsteht im Galvanometer ein schwacher Strom, wenn man die eine der beiden Elektroden belichtet. (Vollkommen blanke Platinplatten geben für sich allein nach Becquerel keinen solchen Photostrom.) Die Stromrichtung lässt sich in den allermeisten Fällen durch einen Austritt von freiem Halogen aus dem Silbersalze an der belichteten Elektrode erklären. Die Annahme, dass das belichtete Salz freies Halogen abgebe, wird auch noch durch gewisse chemische Thatsachen gestützt, und so wurde von Becquerel diese Erklärung der Photoströme adoptiert. Die Becquerelschen Versuche wurden in der Folge noch mannigfach von anderen Beobachtern wiederholt: fast immer deutet das qualitative Verhalten der lichtempfindlichen Elektroden auf einen Austritt von freiem Halogen.

Die Experimente erlauben aber niemals quantitative Schlüsse über die Intensität des Zersetzungsbestrebens, das die Silberhalogene auszeichnet, und doch könnte unter Umständen aus den elektrischen Leistungen lichtempfindlicher Elektroden auf die freie Energie der elektromotorisch wirksamen Bestandteile geschlossen werden.

Im Allgemeinen herrscht wohl der Eindruck vor, dass es sich bei den photoelektrischen Erscheinungen um recht kleine elektromotorische Kräfte handle, so lange die Lichtquelle schwach ist. Denn die Ströme sind zumeist geringfügig, und manchmal, so an manchen Jodsilberelektroden, fliesst der Strom nicht einmal im erwarteten Sinne. Bei Anwendung von Sonnenlicht werden aber grössere elektromotorische Kräfte beobachtet und James Moser[2]) konstatiert sogar einmal an einer bromsilberbedeckten Silberelektrode eine Potentialerhöhung von einem halben Volt, die Grösse des Effektes wird der Anwesenheit eines Farbensensitators zugeschrieben.

[1]) Unbelichtetes Bromsilber, welches auf eine Silber- oder Platinplatte aufgetragen ist, lässt sich in nahezu umkehrbarer Weise auf galvanischem Wege reduzieren, durch (intensive) Belichtung wird diese Reduktion nach Kogelmann geradezu erschwert.

[2]) Eder, Jahrbuch 297 (1887).

Dass auch reinem Bromsilber und zwar selbst bei schwachen Lichtquellen, ein nicht unerheblicher Dissociationsdruck eigen sei, habe ich aus dem elektromotorischen Verhalten mit Bromsilber bedeckter Platinelektroden bei früherer Gelegenheit nachgewiesen[1]).

Diese Bemerkung hat mich zu weiteren Versuchen veranlasst, die in der vorliegenden Abhandlung in Kürze beschrieben werden.

§ 2. Die Litteratur des Gegenstandes weist meines Wissens nur einen einzigen Fall auf, wo der Versuch gemacht wurde, über das Bestreben der Silberhalogene, im Lichte Halogen abzugeben, Genaueres zu erfahren.

Griveaux[2]) brachte zwei Silberplatten, die durch ein Galvanometer mit einander in Verbindung standen, in Tröge, welche mit Lösungen wechselnder Konzentration von Chlor, Brom oder Jod gefüllt waren. Wurde nun die eine der beiden Platten belichtet, so gab das Galvanometer einen Strom an, wenn die Intensität des Lichtes hinreichend war. Griveaux giebt an, dass zu jeder Konzentration eine bestimmte Lichtstärke existiere, bei welcher eben kein Strom auftritt. Nach der Meinung des Verfassers hält in diesem Falle der Halogendruck des Silbersalzes an der Elektrode dem Halogenendruck der Lösung das Gleichgewicht und die Konzentration dieser Lösung würde sonach ein Mass für den Dissociationsdruck des belichteten Silberhalogens bei der betreffenden Lichtstärke abgeben. Der Halogendruck der Silberhalogene soll von der Lichtstärke ebenso abhängen, wie der Dissociationsdruck anderer Körper von der Temperatur abhängt.

Offenbar liegt hier ein sehr verwickelter Vorgang vor: Silberhalogen als trennende Schicht zwischen Silber und freiem Halogen, also von Körpern, die nicht in gegenseitiger Berührung bestehen können. Vergrössert man die Konzentration, so wird der Angriff der Lösung auf das Silber lebhafter und der des gleichzeitig unempfindlicher werdenden Silberhalogens tritt zurück, wenn man nicht die Lichtquelle verstärkt. Wenn man keinen Strom wahrnimmt, so reichen der Einfluss des Lichtes auf das Silberhalogen und der Einfluss des Lichtes auf die Lösung zusammengenommen nicht aus, eine merkliche Wirkung hervorzubringen — über diesen Schluss sollte man nicht hinausgehen. Nach meiner Meinung kann aus den Versuchen nichts über den Dissociationsdruck geschlossen werden; leider enthält die Abhandlung keinerlei ziffernmässige

[1]) H. Luggin, Diese Zeitschr. **14**, 385 (1894).
[2]) Compt. rend. **107**, 837—839 (1888).

Angaben, schon die Potentialwerte der belichteten Silberelektrode im Chlor und Bromwasser dürften den Irrtum verraten.

§ 3. Die Versuche, über welche im folgenden kurz berichtet wird, erstreben eine Lösung des Problems auf einem gänzlich verschiedenen Wege. Durch Polarisierung mittels äusserer elektromotorischer Kräfte werden einer Platinelektrode, die mit Silberhalogen bedeckt ist und die in einen Elektrolyten taucht, die verschiedensten Potentiale aufgezwungen, das Bromsilber, sowie die Lösung sollen womöglich nicht verändert werden. Es gilt, die photoelektrische Leistung bei den verschiedenen Potentialen zu ermitteln. Es wird also eine ziemlich allgemein gehaltene Frage gestellt, und es ist von vornherein nicht einmal sicher, dass ihre Beantwortung auch die früher erörterte Aufgabe lösen werde.

In den allermeisten Fällen halte ich das Elektrodenpotential vor und während des Belichtungsversuches thunlichst konstant und gleich. Bedarf es zu diesem Zwecke im Dunkeln eines Stromes I, im Lichte aber eines Stromes $I+i$, so muss i der Lichtwirkung zugeschrieben werden, es wird der Photostrom beim betreffenden Elektrodenpotential benannt. Die Becquerelsche Auffassung beibehaltend, giebt das belichtete Silberhalogen Brom ab, durch die Anwesenheit dieses Oxydationsmittels müsste das Potential der Platinelektrode steigen, wenn man das an der Platte befindliche Brom nicht sofort wieder durch den depolarisierenden Strom i entführte. Derartige Ströme, die der lichtempfindlichen Elektrode Kation zuführen und ihrer Oberfläche Anion entziehen, sollen im folgenden als positiv bezeichnet werden, entgegengesetzt gerichtete als negativ. Das Vorzeichen der polarisierenden Ströme I hängt natürlich von der Art der Polarisierung ab: es bedarf negativer Ströme, einer Zufuhr von Anion, um das Elektrodenpotential zu erhöhen, positiver, um es unter das natürliche Potential (das der unpolarisierten Elektrode zukäme) zu erniedern. Die Potentiale werden auf das Potential einer Quecksilber-Kalomelelektrode als Nullpotential bezogen und als positiv gerechnet, wenn das Kapillarelektrometer eine positive Ladung der unbenetzten Metalloberfläche angiebt, als negativ im Gegenfalle. (In dem Sinne wird ein blanker Platindraht in Schwefelsäure als positiv, ein Zinkdraht als negativ zu rechnen sein.) Bei den Messungen kommt ein Kompensationsverfahren zur Anwendung[1]).

Messungen der Photoströme, wie sie hier in Frage kommen, würden

[1]) Auf die Einzelheiten des Messvorganges und auf die verschiedenen Wege, die hier zum Ziele führen, kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Es handelt sich im obigen nur um eine allgemeine Charakterisierung der Experi-

sich, um ein Beispiel zu geben, in folgender Weise ausführen lassen. Wir denken uns die lichtempfindliche Elektrode, einen Platinstreifen, der etwa auf galvanischem Wege auf seiner Vorderseite mit einer Bromsilberschicht (0·16 mg per cm^2) bedeckt wurde und dessen Rückseite mittels Guttapercha auf einer Glasplatte festgeschmolzen worden, in einen Glastrog mit planen Wänden gebracht. Neben dieser Elektrode soll sich noch ein ebenfalls mit Bromsilber überzogenes Silberblech im Troge befinden, der mit 0·1-norm. Bromkaliumlösung gefüllt wird. Die Flüssigkeit wird durch einen Fadenheber mit der 0·1-norm. Chlorkalilösung verbunden, welche über das mit Kalomel bedeckte Quecksilber einer Kalomelelektrode geschichtet ist. Auf diese unveränderliche Elektrode beziehen wir alle übrigen Potentiale und finden beispielsweise für die noch unbelichtete Platinelektrode + 0·15 Volt, für den Silberstreifen — 0·18 Volt. Zur Messung wird ein empfindliches Kapillarelektrometer verwendet; die Spannungen werden nach dem bequemen Kompensationsverfahren ermittelt, bei welchem in die Zuleitung zum Elektrometer eine elektromotorische Kraft von solcher Grösse eingeschaltet wird, dass sie der zu messenden Spannung gerade das Gleichgewicht hält, so dass das Elektrometer in Ruhe bleibt. Wollen wir nun den Photostrom bei einem anderen Potentiale als dem natürlichen, das zu + 0·15 Volt ermittelt wurde, etwa beim Potential 0 der Kalomelelektrode bestimmen, so gilt es zunächst, die Platinelektrode im Dunkeln auf dieses gewünschte Potential zu bringen. Dazu bedienen wir uns eines Gefällsdrahtes, der mit den Polen eines konstanten Elementes verbunden wird. Den negativen Pol des Elementes verbinden wir mit der Silberelektrode, das betreffende Ende des Gefällsdrahtes erhält dadurch ein Potential von — 0·18 Volt, von diesem Punkte aus steigt das Potential linear gegen das andere Ende des Drahtes hin an, der das Potential des positiven Poles der Zelle besitzt. Wir haben also eine ununterbrochene Skala elektromotorischer Kräfte zur Verfügung. Indem wir den Schleifkontakt des Gefällsdrahtes durch einen Widerstand w mit der bromsilberbelegten Elektrode verbinden und den Schleifkontakt längs des Drahtes hingleiten lassen, gelingt es unschwer, jene Stellung zu finden, bei der die Elektrode das gewünschte Potential der Kalomelelektrode annimmt. Es wird nun zunächst der polarisierende Strom I, der dabei durch die Flächeneinheit der Elektrode fliesst, ermittelt, indem die Spannung p an den Enden des Widerstandes w gemessen wird. Ist $p = 0{\cdot}0175$ Volt

mente und ihrer Ergebnisse. Die genauen Angaben werden im Laufe des Jahres im Bihang der schwedischen Akademie veröffentlicht werden.

und w beispielsweise 100000 Ohm, dann würde bei einer Oberfläche der Platinelektrode von 10 cm² der polarisierende Strom $J = \frac{+0{\cdot}0175}{10^5 . 10} = +1{\cdot}75 \times 10^{-8}$ Ampère per cm² betragen. Das Vorzeichen ist den früher gegebenen Feststellungen zufolge positiv zu wählen, da der Strom der Elektrode Kationen zuführt. Nun wird zum Belichtungsversuche geschritten. Die Platte soll mit einer Lampe von 8 Kerzen Lichtstärke aus einem Abstande von 0·63 m belichtet werden, dann ist $\frac{8}{(0{\cdot}63)^2} =$ 20 Meter-Kerzen die verwendete Lichtintensität. Da das belichtete Bromsilber Brom an die Elektrode abgiebt, also wie ein Oxydationsmittel wirkt, würde das Elektrodenpotential zu steigen beginnen, wenn wir nicht den Schleifkontakt gegen das negative Ende des Gefällsdrahtes schöben, so dass sein Potential um einen passenden Betrag vermindert wird. Gesetzt, es sei wieder eine vollkommene Kompensation erreicht worden, so dass das Elektrodenpotential genau Null ist: Die Spannung an den Enden des 100000 Ohmwiderstandes betrage nunmehr 0·0370 Volt, also ist ein Strom von $+3{\cdot}70 \times 10^{-8}$ Ampère per cm² notwendig, um die belichtete Elektrode auf dem geforderten Potential zu erhalten. Ein Strom $i = (3{\cdot}70 - 1{\cdot}75) \times 10^{-8} = 1{\cdot}95 \times 10^{-8}$ Ampère muss demnach der Elektrode zugeführt werden, um jene Brommenge wieder zu entfernen, die das belichtete Bromsilber in der Sekunde an die Metalloberfläche abgiebt. — In der Praxis wird es oft nicht leicht sein, die Lichtwirkung durch eine entsprechende Änderung der polarisierenden Kraft genau zu kompensieren. Die Elektrode wird statt des gewünschten Potentials V ein etwas verschiedenes $V + \Delta V$ annehmen. Es kann dann als das einfachste erscheinen, den Strom zu messen, der im Lichte bei diesem Potential herrscht und den Betrag des polarisierenden Stromes für eben dies Potential zu berechnen, indem man an dem im Dunkeln für das Potential V gemessenen Stromwerte eine entsprechende Korrektion anbringt.

Die Versuche betreffen die drei Silberhalogene Chlor, Brom und Jodsilber zumeist in den Lösungen der betreffenden Kalisalze. Die Versuche mit Bromsilber sind die zahlreichsten und sollen darum zunächst erörtert werden.

§ 4. Ehe ich auf den numerischen Zusammenhang zwischen Photostrom, Elektrodenpotential und Lichtstärke eingehe, sollen einige Thatsachen mehr qualitativer Natur beschrieben werden, die sich im Laufe der Versuche offenbarten. Der Bromverlust nämlich, welcher den Photostrom verursacht, geht mit sehr augenfälligen Veränderungen der licht-

empfindlichen Schicht Hand in Hand, das Bromsilber wird mit fortschreitender Belichtung zusehends dunkler, und, je nachdem man die Elektrode bei einem niederen oder höheren Potential belichtet, erhält man gleichzeitig stärkere oder schwächere Schwärzungen. Ist der Photostrom annähernd Null, dann wird das Bromsilber zwar auch noch mit der Zeit etwas dunkeln, doch geht diese Veränderung langsam vor sich, sie entspricht einer Bromabgabe des Bromsilbers an das umgebende Bad und nicht an die Elektrode. Als Bad wird 0·1-norm. Bromkalilösung verwendet, die nur sehr geringe Neigung hat, dem belichteten Bromsilber Brom zu entziehen. Durch einen derartigen Kontrollversuch, bei dem die Elektrode wenn möglich gar keine Bromverluste durch Depolarisierung erleidet, kann man sich überzeugen, wie weit die Schwärzung des Bromsilbers in jedem gegebenen Falle durch photoelektrische Erscheinungen verursacht ist, man kann dann aus dem herrschenden Photostrome die Grösse jenes Bromverlustes berechnen, welcher die photoelektrische Schwärzung zur Folge hat.

Der Versuch über den Zusammenhang von Photostrom und Bild ist für die Auffassung der gesamten weiteren Ergebnisse entscheidend, er zeigt, dass die Photoströme von Zersetzungsvorgängen herrühren, die durch die Anwesenheit des Elektrodenmetalles und durch das Potential dieses Metalles bedingt und bestimmt werden. Es handelt sich nicht um die Fortschaffung von Spuren freien Halogens, die einer spontanen Zersetzung des belichteten Bromsilbers entstammen und die dann zufällig an die Metalloberfläche diffundieren. Jene Bromausscheidung, die den Photostrom veranlasst, findet gar nicht statt, wenn der Schicht die Metallunterlage fehlt und selbst dann, wenn die Schicht auf Metall aufliegt, kann man den fraglichen Zersetzungsvorgang durch geeignete Polarisierung zum Stillstand bringen.

§ 5. Die moderne Theorie der galvanischen Kette giebt eine sehr anschauliche Vorstellung davon, wieso das polarisierte Metall dem Bromdrucke des nach Zersetzung strebenden, belichteten Bromsilbers das Gleichgewicht halten kann.

Das Potential einer blanken Platinelektrode, die in die Lösung eines Oxydationsmittels taucht, ist durch die Beschaffenheit dieses Oxydationsmittels und durch seine Konzentration bestimmt. Es lässt sich für jedes beliebige Potential der Elektrode eine Konzentration des Oxydationsmittels berechnen, welche diesem Potential entspricht[1]).

[1]) Zur Lösung derartiger Probleme reichen die Prinzipien der Thermodynamik aus, wenn man die osmotischen Arbeiten festgestellt hat, die beim Durchgang

Man kommt so dazu, auch der Oberfläche einer polarisierten Platinelektrode, die etwa in Bromkali taucht, eine bestimmte Konzentration des Oxydationsmittels (Sauerstoff sowohl als Brom) zuzuschreiben [1]).

Ist nun eine solche Platinelektrode mit Bromsilber belegt und derart polarisiert, dass im Lichte von Seiten der empfindlichen Schicht eben keine Bromabgabe mehr erfolgt, so ist es ein einfacher und anschaulicher Ausdruck, zu sagen, der Bromdruck des Bromsilbers halte dem Bromdruck der polarisierten Oberfläche das Gleichgewicht [2]). Würde das Elektrodenpotential niedriger sein und die lichtempfindliche Elektrode infolgedessen konstant einen Photostrom i unterhalten, der von der Platinelektrode fortwährend Brom wegführt, dann kann man sich vorstellen, dass die Arbeit des Bromsilbers darin bestehe, diese Bromverluste immer wieder zu decken.

Es kann nun allerdings fraglich erscheinen, ob an einer solchen Elektrode schon von vornherein innerhalb der benetzenden Schicht Gleichgewicht zwischen dem Sauerstoff und dem Bromdrucke besteht. Wäre der Sauerstoffdruck zu gering, so könnte unter Einwirkung des Bromsilbers auf das Wasser Bildung von Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff stattfinden, damit würde aber notwendig der Sauerstoffdruck steigen, bis schliesslich jenes Gleichgewicht erzielt ist. Nach Ablauf einer gewissen Zeit wird sich also der oben charakterisierte Zustand einstellen, wo die Schicht als gegen den berechenbaren Bromdruck arbeitend gedacht werden darf. Stünde die Elektrode beispielsweise in Schwefelsäure statt in Bromkalium, so würde die Sache anders liegen, dann würden im Lichte Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff gebildet werden, und die Elektrode würde gegen einen, auch in dem Falle wieder berechenbaren Sauerstoffdruck arbeitend zu denken sein. In dem Falle wäre die Reaktion nicht mehr so einfach und der Versuch würde das photoelektrische Zersetzungsbestreben des Bromsilbers unter einer komplizierteren Bedingung kennen lehren.

---

des Stromes geleistet werden (van't Hoff, Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar **21**, Nr. 17 (1885)). Die genaue Berechnung der osmotischen Arbeiten erheischt ihrerseits meistens die Berücksichtigung von Wanderungsgeschwindigkeiten, ein Erfordernis, das die Nernstsche Theorie der Kette befriedigt.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl.) II, (1) 895 u. a. a. O.

[2]) Das angegebene Messprinzip kann natürlich nur über einen Zersetzungsvorgang Aufschluss geben, der wie der der photoelektrischen Bildbildung zum Stillstande kommt, wenn die Bromabgabe an die Elektrode aufhört. Eine völlig spontane Zersetzung des Bromsilbers könnte zwar auf die Elektrode einwirken und würde sich durch geeignete Polarisierung beheben lassen, doch lehrt eine derartige Kompensation den Zersetzungsdruck des betreffenden Prozesses nicht

§ 6. Belichtet man nur einzelne Teile der empfindlichen Elektrode, so werden nur diese Teile von entsprechenden Photoströmen durchflossen, derart entstehen Bilder, die in ihrem Aussehen sehr an die Bilder erinnern, die man sonst auf lichtempfindlichen Papieren einkopiert. Sie können ähnlich wie diese in Fixiernatron ausfixiert werden, sie sind auch in einer Entwicklungsflüssigkeit in gewissem Grade entwickelbar. Sie werden weder durch Salpetersäure noch durch Polarisierungen zerstört, die das Elektrodenpotential ziemlich hoch über das einer blanken Silberelektrode erheben.

Sehr dünne Bromsilberschichten geben schwächere Bilder und schwächere Photoströme als solche von mässiger Dicke. Die photoelektrische Bildbildung findet also in der ganzen Masse der Bromsilberschicht und nicht etwa ausschliesslich an der Metalloberfläche statt. Wollte man die unbelichtete Schicht durch einen positiven Strom reduzieren, dann würde sich zunächst an der Metalloberfläche metallisches Silber niederschlagen, und von dieser Oberfläche aus würde die Reduktion allmählich nach oben weitergreifen. Bei der photoelektrischen Bildbildung ist im Gegensatze zur gewöhnlichen elektrolytischen Zerlegung die Bromabgabe an die Elektrode das primäre, der Strom aber, der das Brom wieder weiter führt, ist das sekundäre.

Die Entstehung derartiger photoelektrischer Bilder, wie sie eben beschrieben wurden, ist nur denkbar, wenn das Bromsilber in irgend einer Weise die Fähigkeit hat, ungleiche Bromdrucke innerhalb der Schicht auszugleichen, nur so können die vordersten, am intensivsten belichteten Partien der Schicht Brom an die Platinplatte abgeben.

§ 7. Sollen messende Versuche an lichtempfindlichen Elektroden vorgenommen werden, so bedarf es einer empfindlichen Methode zur Messung der Photoströme; mässig empfindliche Galvanometer würden in manchen Fällen versagen, darum wird zur indirekten Strommessung gegriffen: Die Ströme I und $I+i$ durchfliessen passend gewählte Widerstände, an deren Enden die Spannung mit Hilfe eines Kapillarelektrometers nach der Kompensationsmethode bestimmt wird. Bei manchen Versuchsreihen variieren die Stromesdichten von i zwischen 0.1 und 200 Ampère $\times 10^{-8}$ per cm² der Elektrodenoberfläche.

kennen, da sie die Reaktion nicht zu hemmen vermag. Im gegebenen Falle (*KBr* 0·1 n), wo die spontane Zersetzung des Bromsilbers geringfügig ist, vermag dieselbe nicht einmal einen störenden Einfluss zu üben, zumal es zur Hemmung der photoelektrischen Zersetzung starker Polarisierungen bedarf. (Andere Komplikationen, die mitunter in hohem Grade störend wirken können, werden später ausführlich zu besprechen sein.)

Der Zusammenhang zwischen dem Potential V der Elektrode und dem Photostrom i kann, den Versuchen zufolge, für mässige und unveränderliche Lichtstärken L durch eine lineare Beziehung

$$v - V = ib \tag{1}$$

ausgedrückt werden. v und b sind von der Lichtstärke abhängige Konstanten. v giebt jenen Potentialwert an, bei dem der Photostrom Null wird; die verwendete Lichtquelle reicht dann nicht mehr aus, um den Bromdruck des Bromsilbers so zu erhöhen, dass es an die Platinplatte Brom abzugeben vermöchte. v, welches ich als das Gleichgewichtspotential bezeichne, charakterisiert, dem früher Gesagten zufolge, das Bestreben des Bromsilbers, Brom abzugeben. Der obigen Gleichung entsprechend ist die Konstante $b = -\frac{dV}{di}$ für die Veränderungen charakteristisch, welche der Photostrom durch eine Erhöhung oder Erniedrigung des Elektrodenpotentials erleidet. Zum Belege teile ich jene Versuchsreihe mit, welche die Gesetzmässigkeit am deutlichsten zeigt und sich auf das weiteste Intervall erstreckt.

Die Lichtintensität betrug 19·7 M^{-2} K. Mit $V_{beob.}$ wird das durch Messung ermittelte Potential bezeichnet, welches der Elektrode während des Belichtungsversuches aufgezwungen war. Der Photostrom ist auf den Quadratcentimeter als Flächeneinheit berechnet. Die Zahlen der Rubrik $V_{ber.}$ wurden aus diesen Photoströmen nach der linearen Gleichung $v - V = ib$ berechnet, wobei für v der Wert + 0·2631 Volt und für b der Wert $+ 0{\cdot}1355 \frac{\text{Volt cm}^2}{\text{Ampère} \times 10^{-8}}$ zu Grunde gelegt wurde.

Photostrom per cm² Ampère: $\times 10^{-8}$	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$	$V_{beob.} - V_{ber.}$
+ 0·0362	+ 0·2675	+ 0·2582	+ 0·0093
+ 0·2423	+ 0·2313	+ 0·2303	+ 0·0010
+ 0·786	+ 0·1515	+ 0·1566	− 0·0051
+ 1·587	+ 0·0406	+ 0·0481	− 0·0075
+ 2·272	− 0·0544	− 0·0447	− 0·0097
+ 3·149	− 0·1527	− 0·1644	+ 0·0117

Bei der vorstehenden Versuchsreihe kam eine auf elektrolytischem Wege erzeugte Bromsilberschicht zur Verwendung.

§ 8. Die Werte von v können unter dem Einflusse der Polarisierung bedeutende Veränderungen erleiden. Wenn man die Elektrode andauernd auf sehr hohen Potentialen hält, so rückt der Wert von v allmählich in die Höhe und pflegt — wenigstens ist dies beim Brom- und Jodsilber der Fall — nicht wieder auf den ursprünglichen Betrag

zurückzugehen, wenn man die Elektrode wieder den ursprünglichen geringen Polarisierungen aussetzt. Auch die Werte von b können auf diese Weise beeinflusst werden. Treibt man die positive Polarisierung sehr hoch, so kommt es auch wohl zu sichtbaren Veränderungen des Bromsilbers, indem die graue Färbung der auf galvanischem Wege erzeugten Bromsilbermodifikation verschwindet. Das durch Fällung erzeugte Bromsilber ist schon von Hause aus hell; hat es im Lichte eine dunkle Färbung angenommen, so kann dieselbe ebenfalls durch anhaltende, sehr hohe Polarisierung gebleicht werden, stets entsteht auf diesem Wege ein sehr wenig lichtempfindliches Bromsilber.

Auch durch die Belichtung selbst werden dauernde Änderungen der Konstanten v und b herbeigeführt. Die Empfindlichkeit einer bisher noch unbelichteten Elektrode steigt bei den ersten Belichtungsversuchen sehr bedeutend, später stellt sich ein ziemlich stabiler Zustand ein, und erst nach sehr langer Belichtung, wenn die Bromsilberschicht bereits ganz dunkel geworden ist, tritt wieder allmähliche Abnahme der Empfindlichkeit, vor allem durch ein Anwachsen des b-Wertes, ein.

Die grosse Veränderlichkeit des Bromsilbers bildet eine der Hauptschwierigkeiten für die Untersuchung. Je verlässlicher die Messung und je stabiler der Zustand des Bromsilbers ist, um so besser passen sich die Messungsresultate der angegebenen Beziehung an, doch dürfen nur sehr mässige Lichtstärken verwendet werden.

§ 9. Nur so lange als man mit geringen Lichtstärken arbeitet, erscheinen die Kurven der Photoströme in einem Diagramm, in dem man die Photoströme als Abscissen und die Potentiale als Ordinaten aufträgt, geradlinig. Für grössere Lichtintensitäten krümmen sich die i,V-Kurven konvex gegen den Koordinatenanfangspunkt, so dass sie die Koordinatenaxen unter sehr erheblich spitzeren Winkeln schneiden. Den Schnittpunkt mit der Ordinatenaxe ($i=0$) bezeichne ich vorläufig als das Gleichgewichtspotential der Elektrode für die betreffende Lichtstärke.

Nachstehende Figur veranschaulicht die Verhältnisse für eine lichtempfindliche Elektrode, deren Bromsilberschicht sich aus einem schwach ammoniakalischen Gemisch einer Bromkaliumlösung mit einer Silbernitratlösung abgesetzt hatte[1]). Die Kurven des Diagramms entsprechen vier verschiedenen Lichtintensitäten, die zu einander im Verhältnisse

[1]) Es wurden die von V. Schumann (Wiener Berichte, **102**, IIa, 625—694 (1893)) angegebenen Mischungsverhältnisse eingehalten.

1 : 4 : 16 : 64 stehen; die kleinste dieser Lichtintensitäten kommt dem Lichte einer verhältnismässig schwach leuchtenden Auerlampe in ungefähr 1 m Abstand gleich. Die Beobachtungen wurden von höheren zu niederen Potentialen absteigend vorgenommen.

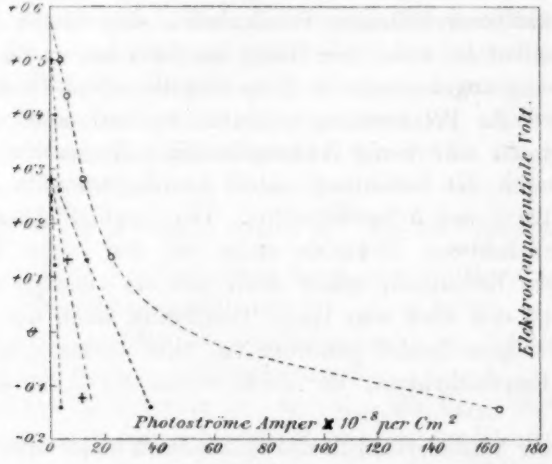


Fig. 1.

Ein Grund für die Krümmung der Kurven bei starken Lichtintensitäten liegt jedenfalls in einem mangelhaften Ausgleich der Bromdrucke innerhalb der lichtempfindlichen Schicht. Die obersten, am stärksten belichteten Teile der Schicht haben vermutlich nicht die gleiche Möglichkeit, ihr Brom abzugeben, als die direkt an der Metalloberfläche befindlichen Teilchen; sie werden in einer ähnlichen Lage sein, als ob man sie bei der Belichtung auf eine Metallunterlage von höherem Potential versetzt hätte. Diese Unterschiede werden voraussichtlich mit wachsender Lichtstärke rasch zunehmen, und da kann es nun zufolge einer Erscheinung, die ich alsbald beschreiben werde, dazu kommen, dass einzelne Lamellen in der Schicht der Bildung des positiven Photostromes geradezu entgegenarbeiten, statt sie zu fördern.

§ 10. Diese Erscheinung, welche ich als photoelektrische Solarisation bezeichne, lässt sich am reinsten an Elektroden beobachten, die man vor der Belichtung auf ein Potential bringt, das erheblich (beispielshalber um 0·1 Volt) über dem vorher bestimmten Werte von v liegt. Belichtet man eine derartige Elektrode, so pflegt allerdings in den ersten Minuten der Belichtung noch ein positiver oder, wie ich mich künftig auch ausdrücken werde, normaler Photostrom zu entstehen.

(Wie schon angegeben, hat die Polarisierung auf hohe Potentiale in der Regel sehr bald eine Erhöhung des Gleichgewichtspotentials v zur Folge, so erklärt sich der anfänglich positive Stromwert.) Dieser normale Photostrom pflegt nun mit der Zeit allmählich und gleichmässig abzunehmen — die Abnahme kann wohl eine Stunde lang andauern —, derart wird aus dem anfangs positiven Strome mitunter schon nach kurzer Belichtung ein negativer, der oft den ursprünglichen normalen Strom an Intensität um ein Mehrfaches übertrifft. In Wahrheit hört der normale Zersetzungsprozess am Bromsilber während der Belichtung nicht auf, sondern es superponiert sich nur ein Oxydationsvorgang, der einen Strom von entgegengesetztem Zeichen, ich nenne ihn einen Solarisationsstrom, erzeugt. Dieser Thatbestand offenbart sich, wenn man die Elektrode wieder ins Dunkel bringt. Es kann dann kommen, dass der Solarisationsstrom zunimmt, da der normale Strom, der während der Belichtung entgegenwirkte, mit einem Schlage aufhört, während es in allen von mir studierten Fällen Eigentümlichkeit der Solarisationsströme ist, nach dem Abdunkeln nur ganz allmählich zu verschwinden.

Die intensivsten Solarisationsströme werden an Elektroden wahrgenommen, welche noch niemals zuvor hoch polarisiert waren, die Intensitäten sind übrigens immer bedeutend geringer als die Intensitäten der normalen Ströme an nieder polarisierten Elektroden. Wenn man die Elektrode lange Zeit auf sehr hohen Potentialen hält, verschwindet die Neigung, negative Ströme zu geben, mehr und mehr. Eine solche Elektrode zeigt dann fast nur schwache normale Effekte; vielleicht kann man den Vorgang, der sich im Dunkeln während der andauernden Polarisierung am Bromsilber vollzieht, in gewissem Sinne auch als eine Solarisation ansehen. Als eine Störung, die den normalen Photostrom in seiner Grösse beeinträchtigt, spielt der Solarisationsvorgang auch bei derartigen hochpolarisierten Elektroden eine wichtige Rolle; die Deformation der i, V-Kurven, welche bei grossen Lichtstärken beobachtet wird, ist nach meiner Meinung zur Hauptsache einer partiellen Solarisation der lichtempfindlichen Schicht zuzuschreiben.

§ 11. In dieser Hinsicht sind gewisse Beobachtungen besonders lehrreich, bei denen die belichtete Elektrode isoliert ist und folglich keinen äusseren Photostrom liefern kann. Eine derartige Elektrode polarisiert sich im Lichte höher und höher, so lange als die Bromabgabe seitens der lichtempfindlichen Schicht nicht durch die Bromverluste infolge einer freiwilligen Depolarisierung kompensiert wird; dies letztere muss schliesslich eintreten, denn je höher das Elektrodenpotential

über den natürlichen Wert steigt, desto geringer wird seitens des Bromsilbers die Bromzufuhr an die Elektrode, und desto grösser werden die Verluste. Dieselben dürfen innerhalb gewisser, allerdings ziemlich enger Grenzen der Differenz zwischen dem Potentialwerte, der der Elektrode durch den Einfluss des Lichtes aufgezwungen ist, und zwischen dem Werte des natürlichen Potentials proportional gesetzt werden. Der polarisierende Einfluss i seitens der belichteten Schicht kann, so lange dieselbe nicht solarisiert, einfach berechnet werden. Eben jener Vorgang, der im Falle des § 7, wo sich das Elektrodenpotential V während der Belichtung nicht änderte, den Photostrom $i = \frac{v - V}{b}$ lieferte, besorgt diesmal die Polarisierung der isolierten Elektrode auf ein höheres Potential. Die Erscheinung verläuft so, als ob eine Elektrode vom Potential V mittels eines Widerstandes b mit einer andern Elektrode verbunden würde, der unveränderlich das Potential v zukommt. Die Rechnung liefert für die Zunahme der Potentiale V mit der Belichtungszeit t die Formel $V = V_\infty (1 - e^{-at})$; V_∞ ist das Potential, das die Elektrode nach unendlich langer Belichtung erreicht, a ist eine Konstante. Das Resultat wird durch Versuche mit der Elektrode, welche bereits in § 7 Anwendung fand, bestätigt.

Aber selbst für die geringen Lichtstärken von $20\,M^{-2}K$ gehorchen durchaus nicht alle Elektroden dem einfachen Gesetze. Meistens machen sich schon nach einer viertelstündigen Belichtung unzweifelhafte Abweichungen vom gesetzmässigen Gange geltend: das Potential der Elektrode wird ziemlich unvermittelt annähernd konstant, oder es beginnt auch wohl zu sinken, statt weiter anzusteigen, und wenn man dann abdunkelt, eilt das Elektrodenpotential nicht einfach auf den ursprünglichen Wert zurück, sondern es sinkt noch darüber hinaus. Die Ursache der Störung ist offenbar wieder jener Solarisationsprozess, der an besonders hochpolarisierten Elektroden die negativen Solarisationsströme verursacht hat. Bei den Versuchen mit isolierten Elektroden liegt das Elektrodenpotential erheblich niedriger, unter solchen Umständen reicht der Solarisationsprozess nicht hin, um den normalen Strom während der Belichtung zu überwinden. Das folgende Diagramm enthält zur Illustration des Gesagten das Ergebnis dreier Versuche, welche das Verhalten isolierter Elektroden darthun [1]).

[1]) Ich habe bereits in der eingangs citierten Arbeit die Potentialbewegung an ein paar lichtempfindlichen Elektroden beschrieben, das Potential stieg in der ersten Zeit der Belichtung anscheinend geradlinig, um nach einiger Zeit einen Endwert anzunehmen, um den es in anscheinend unregelmässiger Weise schwankte. Auch bei Gelegenheit der hier beschriebenen Versuche konnte ich manchmal Fälle

Die Versuche wurden mit einer Elektrode vorgenommen, die schon früher zu mancherlei Experimenten gedient hatte, doch dabei stets nur geringen Lichtstärken und schwachen Polarisierungen ausgesetzt war. Sie zeigte selbst bei $6\,M^{-2}K$ nach 20—30 Minuten Exposition Neigung zu Solarisieren, indem das Potential von der Zeit an wieder zu sinken

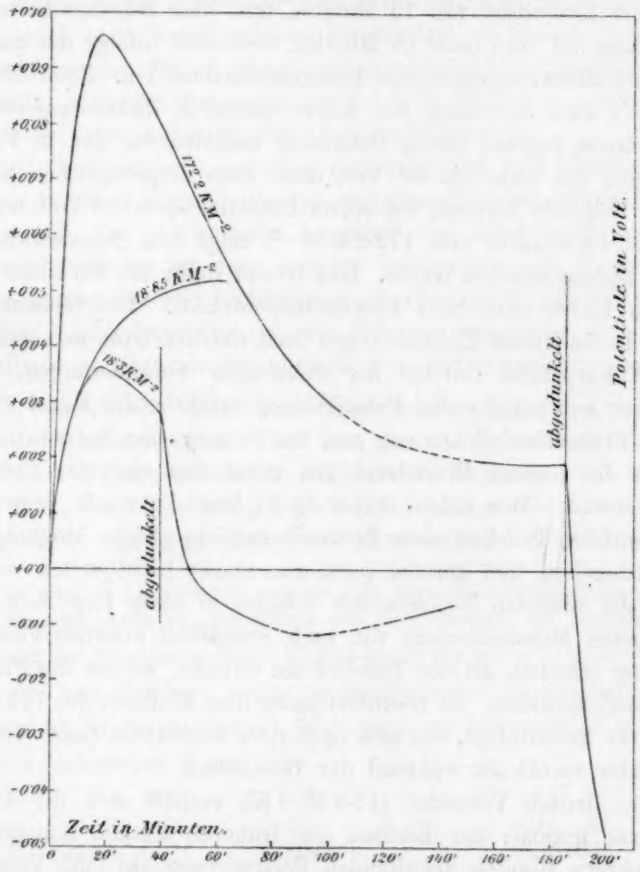


Fig. 2.

begann, unter dem Einflusse der stets aufs neue variierten Versuche war diese Eigentümlichkeit etwas zurückgegangen.

Der Versuch mit $18{\cdot}3\,K\,M^{-2}$ Lichtstärke ist unter den Versuchen

wahrnehmen, bei denen eine solche Beschreibung annähernd zutraf. Hier liegt eine mehr zufällige Deformation der theoretischen Kurve vor, bewirkt durch das Eingreifen einer schwachen Solarisation.

des Diagramms der Zeit nach der erste. Das Elektrodenpotential ist zu Beginn der Belichtung + 0·194 Volt, bezogen auf die Quecksilberkalomelelektrode. In der ersten Zeit steigt das Potential vollkommen normal, so dass sich die Kurve mit der Kurve für 18·85 K M^{-2}, deren Verlauf ein durchaus regelmässiger ist, fast genau deckt. (Der Klarheit willen ist in dem Stück nur eine einzige einheitliche Linie eingezeichnet.) Nach einer Exposition von 14 Minuten tritt aber bereits eine merkliche Abweichung auf, und nach 18 Minuten stellt sich infolge des zunehmenden Solarisationsvorganges eine Potentialabnahme ein. Beim Abdunkeln (nach 41′) wird der Gang der Kurve natürlich diskontinuierlich, und die Elektrode beginnt einem Potentiale zuzustreben, das in Folge der Solarisation um mehr als 0·1 Volt unter dem ursprünglichen liegt.

Der folgende Versuch, bei einem Potential + 0·193 Volt beginnend, mit einer Lichtstärke von 172·2 K M^{-2}, zeigt den Solarisationsprozess in noch ausgeprägterem Grade. Ein Grund dafür ist die Höhe des anfangs im Lichte erreichten Elektrodenpotentials. Die Gesamtheit der von mir beobachteten Erscheinungen lässt nämlich trotz mancher scheinbarer Widersprüche (infolge der dauernden Veränderungen, die das Bromsilber mit anhaltender Polarisierung erfährt) die Regel erkennen, dass ein Bromsilberteilchen cet. par. um so mehr zur Solarisation neige, je höher der äussere Bromdruck ist, unter dem sich das Teilchen im Lichte zersetzt. Wie schon früher (§ 8) bemerkt wurde, haben ferner nicht sämtliche Teilchen einer Bromsilberschicht gleiche Möglichkeit, ihr Brom abzugeben, und gerade, wenn man starke Lichtquellen verwendet, werden die obersten Teilchen der Schicht in einer Lage sein, als ob sie mit einer Metallunterlage von noch wesentlich höherem Potential in Berührung stünden, als die Teilchen am Grunde, welche die Platinelektrode direkt berühren. So resultiert unter dem Einflusse der 172·2 K M^{-2} jene starke Solarisation, die sich nach dem Abdunkeln (nach 184′) noch auffallender verrät als während der Belichtung.

Beim dritten Versuche (18·8 M^{-2} K) verhält sich die Elektrode vollkommen normal; der Einfluss der früheren starken Belichtung und einer mehrere Minuten anhaltenden Polarisierung auf 0·55 Volt, die an der unbelichteten Elektrode vorgenommen wurde, sowie das niedere natürliche Potential + 0·144 Volt zu Beginn des Versuches, begünstigen den regelmässigen Verlauf.

§ 12. Die Versuche des vorhergehenden Abschnittes zeigen deutlich, wie wichtig es ist, die Strommessung bald nach Beginn der Belichtung vorzunehmen, wenn man die Grösse des normalen Photostromes

zu kennen wünscht, nur bei geringen Lichtstärken, bei denen die Solarisationsphänomene erst in der Nähe des Gleichgewichtspotentiales hervortreten, erscheinen langsamer arbeitende Methoden zulässig.

Bei den Versuchen des Diagramms Fig. 1 beanspruchte die Messung rund 12 Minuten Belichtungszeit, unter solchen Umständen können bei den starken Lichtintensitäten 16 und 64 nur stark gekrümmte Kurven erwartet werden. So lange das Elektrodenpotential Null oder unter Null ist, wird auch unter solchen Umständen annähernde Proportionalität zwischen den Photoströmen und der Lichtstärke gefunden. Liegt das Potential aber beispielsweise um 0·1 Volt höher, so verdeckt das Solarisationsphänomen bereits jede Gesetzmässigkeit[1]).

Nähert man sich mit dem Elektrodenpotential dem Gleichgewichte, so werden die Brommengen, die die einzelnen Teilchen abzugeben vermögen, gering, der mangelhafte Ausgleich der Bromdrucke innerhalb der Bromsilberschicht ist dann weniger belangreich, das Solarisationsphänomen kommt für alle Lichtstärken gleichmässiger zur Geltung. Bei den starken Lichtintensitäten ist der Solarisationsprozess an sich lebhafter, allerdings ist auch der normale Vorgang intensiver.

§ 13. Ersichtlich wurde eine Ungenauigkeit begangen, als ich in § 7 jenen Potentialwert, bei dem der gesamte Photostrom Null wird, ohne weiteres als das Gleichgewichtspotential benannte und definierte, dass der Bromdruck des Bromsilbers beim Gleichgewichtspotential nicht mehr ausreiche, um Brom auf die Platinoberfläche überzuführen. In

---

[1]) Für mässige Lichtstärken ergiebt sich auch bei höheren Potentialen von $+0{\cdot}18$ Volt annähernde Proportionalität aus dem Studium der Geschwindigkeit $\frac{\Delta V}{\Delta t}$, mit der das Potential isolierter Elektroden in der ersten Zeit der Belichtung ansteigt. Für jene Elektrode, welche zu den Versuchen des Diagramms (Fig. 2) diente, fand ich für die Quotienten $\frac{\Delta V}{\Delta t . L}$, wo L die Lichtstärke in M^{-2} K. bedeutet, annähernd gleiche Werte:

L	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	$\frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{1}{L}$
1·72	0·000423	0·000245
5·93	0·00153	0·000258
18·3	0·00507	0·000277
47·1	0·01302	0·000278

Die $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ sind in Volt-Minuten gegeben.

Schon bei einer Lichtstärke $193 \frac{K}{M^2}$ war aber die Proportionalität vollkommen verwischt, da ich $\frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{1}{L} = 0{\cdot}000185$ erhielt, trotzdem die Beobachtung nicht eine Minute beanspruchte.

Zukunft sollen jene Potentiale als die richtigen Gleichgewichtspotentiale angesehen werden, bei denen der normale Photostrom Null wird; doch können oft auch jene Potentiale, bei denen einfach der gesamte Photostrom Null ist, unbedenklich mit demselben Namen belegt werden, man hat nur stets festzuhalten, dass eine Grösse vorliegt, die noch der Korrektion wegen des Solarisationsphänomens bedarf.

Gerade bei den Versuchen des § 7 war die Ungenauigkeit sicherlich nicht bedeutend, denn dieselbe Elektrode hat bei anderen Versuchen, wo sich dies sicher verraten hätte, bei einem Potential von + 0·15 Volt selbst nach 40 Minuten noch nicht das geringste Anzeichen einer störenden Solarisation ergeben.

Das Gleichgewichtspotential wird, wie auch Fig. 1 zeigt, für grosse Lichtstärken stets höher gefunden als für geringe. Es wäre verkehrt, dies als eine durch Solarisation hervorgerufene Täuschung ansehen zu wollen. Solarisation kann eher im entgegengesetzten Sinne täuschen: je länger die Messung dauert, desto geringer erscheint nämlich der Unterschied in den Gleichgewichtspotentialen. Dem stärker belichteten Bromsilber ist thatsächlich ein höherer Bromdruck eigen. Es wird sich noch Gelegenheit finden (siehe § 21 und 22), auf diese Erscheinung ausführlicher einzugehen.

An dieser Stelle soll nur auf die eigentümlichen Verhältnisse hingewiesen werden, die an hochpolarisierten Elektroden in Bezug auf die Leistungsfähigkeit bei verschiedenen Lichtstärken herrschen. Wegen der Abhängigkeit der v-Werte von der Lichtintensität kann es geschehen, dass der Photostrom für eine schwächere Lichtquelle schon in der ersten Minute der Belichtung Null oder negativ gefunden wird, während er für eine andere stärkere Lichtquelle dauernd positiv bleibt. In der Nähe des Gleichgewichtspotentiales würde es also nicht einmal qualitativ zutreffen, wenn man von Proportionalität zwischen Photostrom und Lichtstärke sprechen wollte. Man würde den Thatsachen, die unter solchen Bedingungen angetroffen werden, besser gerecht, wenn man den Differentialquotienten $-\frac{\Delta i}{\Delta V}=\frac{1}{b}$, der die Zunahme des Photostromes bei abnehmenden Potentialen misst, der Lichtstärke proportional setzte. Für geringe Lichtstärken, bei denen die i, V-Kurve geradlinig verläuft, wäre unter dieser Annahme $i=-(v-V)L\left(\frac{\Delta i}{\Delta V}\right)_1=(v-V)\frac{L}{b_1}$, wobei L die Lichtintensität bedeutet und $-\left(\frac{\Delta i}{\Delta V}\right)_1=\frac{1}{b_1}$ der für die Lichtstärke $L=1$ geltenden Werte von $-\frac{\Delta i}{\Delta V}$ ist.

Je grösser $v - V$ ist, je niedriger also das Elektrodenpotential liegt, um so mehr werden Verschiedenheiten in den v-Werten zurücktreten und um so mehr ist man berechtigt, i direkt der Lichtstärke proportional zu setzen.

§ 14. Parallelversuche mit Chlor- und Jodsilberelektroden ergeben qualitativ ganz ähnliche Resultate, wie im vorhergehenden die Bromsilberelektroden; doch zeigen sowohl das Chlor- als das Jodsilber charakteristische Eigentümlichkeiten, die eine eingehendere Besprechung lohnen, zumal diese Eigentümlichkeiten auch auf dem eigentlichen Gebiete der Photographie wieder hervortreten.

Das Chlorsilber wurde sowohl im gelben wie im blauen Lichte untersucht, das merkwürdige Verhalten von Chlorsilberelektroden gegenüber den verschiedenen Strahlen des Spektrums, welches seinerzeit von Becquerel[1]) beschrieben wurde, veranlasste mich zu dieser Trennung.

Nach Becquerel ist eine noch gar nicht belichtete, mit Chlorsilber belegte Silberelektrode nur für die stärker brechbaren Strahlen des Spektrums empfindlich; hat aber einmal blaues Licht auf die Elektrode eingewirkt (wobei das Chlorsilber dunkelt, also ein anderes Absorptionsvermögen bekommt), so zeigt sie sich auch für gelbe und selbst rote Strahlen in hohem Masse empfindlich. Die Empfindlichkeitskurve einer solchen Elektrode zeigt zwei Maxima, das ursprüngliche im Blau zwischen G und H und eines im weniger brechbaren Teile des Spektrums, in dem die Elektrode zuvor unempfindlich war. Becquerel sieht in diesem Verhalten nicht einfach eine Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches durch ein geändertes Absorptionsvermögen, nach ihm verursachen die photochemische Prozesse einleitenden, blauen und die jene Wirkung fortsetzenden, roten Strahlen zwei verschiedene Vorgänge.

Bei meinen Versuchen wird eine galvanisch mit Chlorsilber überzogene Platinelektrode verwendet, die vorher ausreichende Belichtung erfahren hat, um für alle Strahlen des Spektrums empfindlich zu sein, dieselbe steht in 0·1-norm. Chlorkaliumlösung. Um gelbes oder blaues Licht zu erhalten, schalte ich in den Gang der Lichtstrahlen parallelwandige Glaströge, die mit Kaliumbichromat oder Kupferammoniumsulfatlösung gefüllt sind. Ein Zufall wollte es, dass die Empfindlichkeit im einen wie im anderen Falle nahezu dieselbe ist. Die i, V-Kurven haben auch in dem Falle wieder im grossen und ganzen linearen Charakter und zwar selbst für die grossen Lichtintensitäten, die

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **9**, 263 (1843).

allerdings diesmal wegen des zwischengeschalteten Farbenfilters viel geringer ausfallen und denen auch viel schwächere Photoströme entsprechen. In der Nähe jener hohen Potentiale aber, bei denen man nach dem sonstigen Verlaufe das Gleichgewicht erwarten sollte, biegen die Kurven aus und verlaufen von da an ziemlich parallel der Ordinatenachse ($i = 0$). Dies Verhalten ist wohl wieder durch eine fortgesetzte Vorschiebung der Gleichgewichtspotentiale infolge der starken Polarisierung zu erklären. Kehrt man wieder zu niederen Potentialen zurück, so stellen sich ziemlich die alten Werte für die Photoströme ein.

Eine genaue Bestimmung des Gleichgewichtspotentials ist unter solchen Umständen nicht möglich. Das Verhalten der Kurven in ihrem unteren Teile führt zum Schlusse, dass das Gleichgewichtspotential des Chlorsilbers, wenn es auf mässig polarisierten Elektroden aufsitzt, ungefähr eben so hoch liege, wie das des Bromsilbers unter entsprechenden Bedingungen. Dabei ist der Verlauf der Kurven für gelbes und für blaues Licht, kurze Belichtungszeiten vorausgesetzt, so ähnlich, dass kein erheblicher Unterschied in den Gleichgewichtspotentialen für die beiden Lichtsorten anzunehmen ist. Beide Lichtsorten bewirken also wohl, so lange nur der normale Vorgang in Betracht kommt, Zersetzungsprozesse derselben Art.

§ 15. Doch offenbaren die Chlorsilberelektroden in anderer Hinsicht in ihrem Verhalten gegenüber den beiden Lichtsorten sehr merkwürdige Unterschiede. Sie zeigen nämlich im gelben Lichte ungleich grössere Neigung zu solarisieren als im blauen. So kann es kommen, dass man im gelben Lichte nach langer Belichtung negative Ströme wahrnimmt, während im blauen Lichte der ursprüngliche normale Photostrom noch wenig verändert fortbesteht. Die negativen Ströme halten auch bei den Chlorsilberelektroden nach der Belichtung noch weiter an.

Das besondere Vermögen der minder brechbaren Strahlen, den photoelektrischen Solarisationsprozess zu erregen, erklärt wohl eine Abweichung, die zwischen den i, V-Kurven für gelbes und blaues Licht im oberen Teile (oberhalb $+ 0{\cdot}2$ Volt) hervortritt. Die Kurven sind nämlich in diesem Teile deutlich konvex gegen den Koordinatenanfangspunkt und zwar, wie dies zu erwarten ist, bei gelbem Lichte mehr als bei blauem und für grössere Lichtstärken mehr als für geringere.

Das Bromsilber hat also in Bezug auf den Prozess der photoelektrischen Solarisation eine andere spektrale Empfindlichkeit, als in Bezug auf den Vorgang der normalen photoelektrischen Bildbildung.

Der geschilderte Einfluss der Lichtsorte ist für die Deutung der photoelektrischen Solarisation von grossem Gewicht. Es handelt sich nicht einfach um eine Umkehrung des normalen Vorganges, die eintritt, weil der äussere Halogendruck in manchen Teilen der Schicht über jenen Gleichgewichtsdruck hinaus gestiegen ist, der dem Gleichgewichtspotential entspricht. Die Analogie mit dem erhitzten Kalk, der je nach dem Kohlensäuredrucke der umgebenden Atmosphäre von diesem Gas weitere Mengen aufnimmt oder abgiebt, trifft nicht zu. Es ist nicht sicher, dass der Oxydationsprozess (ein solcher wird durch das Vorzeichen des Solarisationsstromes erwiesen) in einer Aufnahme von Halogen bestehen müsse; keinesfalls wird durch den Solarisationsvorgang Silberhalogen von der ursprünglichen Beschaffenheit gebildet. Dermalen kann man nicht angeben, bei welchem äusseren Drucke des Oxydationsmittels keine Solarisation mehr eintritt, ja man kann nicht einmal sagen, ob prinzipiell die Möglichkeit vorliegt, für den Solarisationsprozess nach derselben Methode ein (vielleicht ziemlich niedrig gelegenes) Gleichgewichtspotential zu bestimmen, wie dies für den normalen Vorgang geschehen ist. Möglicherweise ist die Veränderung, die dem Solarisationsstrom zu Grunde liegt, nicht an diesen gebunden, und wird der Strom erst merklich, wenn bereits eine ziemlich bedeutende Umwandlung stattgefunden hat.

§ 16. Da die elektrolytische Reduktion des Chlorsilbers zu Silber bei höheren Potentialen erfolgt, als die des Bromsilbers, ist der Bereich der normalen Photoströme nach unten zu eingeschränkt. Zur Reduktion einer Jodsilberschicht bedarf es dagegen einer sehr stark negativen Polarisierung der betreffenden Elektrode und darum kann eine mit Jodkalium belegte Platinplatte auch bei sehr niedrigen Potentialen untersucht werden. Es tritt aber eine andere Schwierigkeit auf, die von der Wahl des Jodkaliums als Elektrolyten herrührt. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Jodkaliums bedarf es sehr starker polarisierender Ströme, um der Elektrode vom natürlichen stark abweichende Potentiale aufzuzwingen. Zum Glücke liegt das natürliche Potential der Elektrode ganz in der Nähe des Gleichgewichtspotentiales, so können wenigstens die betreffenden Werte scharf bestimmt werden.

Die Werte der folgenden Tabelle sind für drei verschiedene Lichtstärken ermittelt, die in geometrischer Progression ansteigen und die ungefähr den Intensitäten 4, 16, 64 bei den Versuchen des Diagramms (Fig. 1) entsprechen. Die mit i bezeichneten Kolonnen geben die Dichten der Photoströme pro cm² in Ampère $\times 10^{-8}$. $V_{beob.}$ ist das be-

treffende Elektrodenpotential. Die Werte $V_{ber.}$ wurden wieder unter der Annahme einer linearen Beziehung $v - V = i \cdot b$ ermittelt. Die nächstfolgende Tabelle lässt die Grösse der Konstanten in den einzelnen Fällen ersehen. Die grossen Abweichungen in den letzten Zeilen der einzelnen Beobachtungssätze dürften durch die Unsicherheit der Messung begründet sein, welche von der Grösse des polarisierenden Stromes herrührt.

An diese Tabelle ist eine Zusammenstellung der Werte von v und b, welche zur Bestimmung von $V_{ber.}$ dienten, angefügt.

i	$V_{beob.}$	$V_{ber.}$	$V_{beob.} - V_{ber.}$
	Lichtstärke 4.		
− 0·044	− 0·0285	− 0·0344	+ 0·0059
+ 0·162	− 0·0499	− 0·0490	− 0·0009
+ 0·808	− 0·0929	− 0·0945	+ 0·0016
+ 1·383	− 0·1778	− 0·1352	− 0·0426
	Lichtstärke 16.		
+ 0·044	− 0·0280	− 0·0274	− 0·0006
+ 1·008	− 0·0447	− 0·0454	+ 0·0007
+ 3·005	− 0·0826	− 0·0827	+ 0·0001
+ 5·69	− 0·1728	− 0·1329	− 0·0399
	Lichtstärke 64.		
+ 0·055	− 0·0245	− 0·0239	− 0·0006
+ 2·73	− 0·0344	− 0·0359	+ 0·0015
+ 7·63	− 0·0602	− 0·0581	− 0·0021
+ 19·94	− 0·1566	− 0·1139	− 0·0427

Lichtstärke	v	Diff.	b	Quotient
4	− 0·0375	− 0·0109	+ 0·0706	3·78
16	− 0·0265	− 0·0029	+ 0·0187	4·14
64	− 0·0236		+ 0·0045	

Der Tabelle für die photoelektrischen Konstanten zufolge, steigt das Gleichgewichtspotential auch im vorliegenden Falle mit der Lichtintensität; die Werte für b sind annähernd umgekehrt proportional der Lichtstärke. Die Werte des Gleichgewichtspotentials liegen für Jodsilber nahezu um 0·3 Volt niedriger als für Brom- und Chlorsilber, wenn diese Salze noch nicht durch sehr hohe Polarisierungen verändert worden sind, — ein Umstand, der sich als sehr bedeutungsvoll für das photographische Verhalten der Silberhalogene erweisen wird.

Auch beim Jodsilber machen sich schon unterhalb des Gleichgewichtspotentials die Solarisationserscheinungen fühlbar, die mit der

Zeit der Belichtung immer mehr zunehmen, und darum zu möglichst rascher Messung zwingen. Bei Anwendung eines gelben Farbenfilters ist die Intensität der Photoströme sehr gering, so dass ich keine Angaben über die Abhängigkeit der photoelektrischen Solarisation von der Strahlensorte machen kann.

§ 17. Die bisher beschriebenen Versuche zeigen die Bedeutung des Gleichgewichtspotentials für die photoelektrische Umsetzung der drei Silberhalogene und sie bringen auch mannigfache Aufschlüsse über die Werte dieser Potentiale bei Elektroden, die in die Lösungen der Kalisalze der betreffenden Halogene tauchen. Schon in § 5, wo das Gleichgewichtspotential als eine Grösse charakterisiert wurde, die das Dissociationsbestreben des belichteten Silberhalogens misst, wurde angedeutet, dass jeder derartige Potentialwert nur gerade für jene photochemische Umsetzung gelte, die sich im betreffenden Elektrolyten vollzieht. Selbst wenn es sich beispielsweise um eine Bromsilberelektrode in Bromkali handelt, ist man nicht sicher, dass der Bromdruck des Bromsilbers ausschliesslich gegen einen äusseren Bromdruck arbeite, die Arbeit kann auch teilweise eine Arbeit gegen einen Sauerstoffdruck sein. Die freiwillige Depolarisierung der hochpolarisierten Elektrode rührt nämlich teils von einem Konvektionsverluste an Brom, teils aber auch von einem Verluste an Sauerstoff her. Im Dunkeln müssen diese Konvektionsverluste ausschliesslich durch den polarisierenden Strom gedeckt werden, im Licht aber wirkt auch das Bromsilber polarisierend ein. Es kann dann auch teilweise eine Bildung von Sauerstoff und Bromwasserstoffsäure statt einer einfachen Bromabscheidung statthaben. Da indess, wie schon früher (§ 5) hervorgehoben worden, das Brom und der Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche als im Gleichgewicht befindlich zu betrachten sind, die beiden Reaktionen also derselben Änderung der freien Energie entsprechen, führt die Komplikation in diesem Falle zu keiner Unbestimmtheit.

Stünde die Elektrode statt in Bromkalium in der Lösung eines Sauerstoffsalzes, etwa in Kaliumsulfat, so würde die Bildung von Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff erleichtert sein, da der Gegendruck des Bromions dann auf ein Minimum reduziert wäre. Man hätte also in der Sulfatlösung einen entsprechend höheren Wert für das Gleichgewichtspotential zu erwarten [1]).

[1]) Ich habe einen einzigen Versuch in $^1/_{10}$-norm. K_2SO_4 und zwar mit einer isolierten Bromsilberelektrode angestellt; die Gestalt der Kurve war nahezu dieselbe wie vorher in $^1/_{10}$-norm. KBr.

Viel auffälliger wird die Erhöhung des Gleichgewichtspotentials hervortreten, wenn das Brom in Verbindungen substituierend eintritt, welche besondere Neigung haben, Halogen aufzunehmen. Solches ist bei einem Bade, das Silbernitrat enthält, im höchsten Masse der Fall. Die Versuche ergaben für eine Bromsilberelektrode, die in gleicher Weise hergestellt wurde, wie die Elektrode, die in § 7 verwendet wurde, in 0·01-norm. Lösung selbst bei hohen Elektrodenpotentialen (+ 0·42 Volt) und bei nur 20 K. M.$^{-2}$ Lichtintensität andauernd normale Photoströme. Das Bromsilber vermag also Elektroden auf ein hohes Potential zu polarisieren, ohne dass auch nur eine Spur freies Brom auftreten würde. Beim Gleichgewichtspotential würde es ein Sauerstoff- oder ein Salpetersäuredruck sein, der die photoelektrische Zersetzung hemmt. (Die spontane Zersetzung des Bromsilbers kann natürlich durch die Polarisierung nicht verhindert werden.)

Sehr auffallend dürfte die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials auch an Jodsilberelektroden hervortreten, die in Silbernitrat tauchen (§ 27).

Eine sichere Berechnung der Gleichgewichtspotentiale in Silbernitrat ist nicht möglich, da die Veränderungen, welche das Silberhalogen bei einem Wechsel der Lösung erleidet, sich der Voraussicht entziehen. Die Versuche in *KCl*, *KBr*, *KJ* ergeben ja sogar, dass der Wert des Gleichgewichtspotentials in ein und derselben Lösung durch anhaltende Polarisierung der Elektrode auf hohe Potentiale in sehr erheblichem Masse beeinflusst werde, auch dies führt eine Unbestimmtheit ein. Die Erscheinung hängt vermutlich mit dem Vermögen der Silberhalogene zusammen, freies Halogen zu absorbieren. Nach C. Lea[1]) vermag Silberjodid reichlich Jod aufzunehmen, so zwar, dass eine verdünnte Jodlösung (von Sherryfarbe) dadurch entfärbt wird. Ebenso hält Chlorsilber nach demselben Autor die Chloride anderer Metalle hartnäckig fest[2]) und auch in anderen Lösungen mag ähnliches vorkommen.

§ 18. Die wesentliche Rolle, die das Gleichgewichtspotential bei den photoelektrischen Erscheinungen spielt, äussert sich in mancherlei Umständen, von denen man sich bisher keine Rechenschaft zu geben vermochte.

Beispielsweise hat Becquerel, als er die Silberhalogene, auf Silberplatten aufgetragen, unter Neutralsalzlösungen exponierte, stets positive (normale) Photoströme erhalten, nur nicht für manche Jodsilberelektroden. Unter solchen Umständen ist es keine genügende Erklärung zu sagen,

[1]) Amer. Journ. of science **33**, 489 (1887).
[2]) Amer. Journ. of science **34**, 385 (1887).

dass in dem Falle das Silber der Unterlage auf das Jodsilber einwirke[1]). Erinnert man sich aber, dass (§ 16) Jodsilber sein Gleichgewichtspotential unter dem Potential der Kalomelelektrode hatte und dass das Silberpotential in Chlorkalium auch ungefähr das einer Kalomelelektrode ist, so wird man sich über die Erscheinung kaum mehr wundern[2]).

Ein anderes Beispiel zeige, wie mit dem Wechsel des Elektrolyten, in den die Elektrode taucht, die photoelektrische Wirksamkeit verändert werden kann. Nach Versuchen von Chaperon und Mercadier[3]) sind mit Schwefelsilber überzogene Silberelektroden, die für rotes und ultrarotes Licht besonders empfindlich sind und die stets negative (Solarisations-) Ströme geben[4]), in allen Salzlösungen wirksam, nur nicht in den Alkalisulfiden. Dies erklärt sich sofort, wenn man bedenkt, dass Silber in Schwefelnatrium ein um 1·36 Volt niedrigeres Potential hat als Silber in 0·1-norm. Silbernitratlösung[5]) und dass Solarisationsströme mit sinkendem Potential abnehmen.

Im allgemeinen werden die normalen Photoströme durch eine Herabsetzung, die Solarisationsströme dagegen durch eine Erhöhung des Elektrodenpotentials begünstigt werden.

§ 19. Die bisher beschriebenen Versuche haben dazu geführt, für den normalen photochemischen Umsatz an einer belichteten lichtempfindlichen Elektrode zunächst zwei Potentialgrössen als massgebend zu bezeichnen:

1. Das Gleichgewichtspotential, das das Bestreben des betreffenden Silberhalogens misst, im Lichte zu zerfallen. Sein Wert bestimmt sich durch die Natur der Reaktionen, welche sich abspielen, wenn das Silberhalogen unter der Mitwirkung des Elektrodenmetalles Halogen abspaltet.

2. Das Potential der Metallelektrode selbst, welches eine Art Gegendruck angiebt, der dem Zerfalle entgegenwirkt.

Die Umsetzung an der lichtempfindlichen Elektrode ist selbstver-

---

[1]) Becquerel, La Lumière, vol. II, 129.

[2]) Besonders bemerkenswert ist dabei noch die Angabe, dass die belichtete Elektrode bei dünnen Jodsilberschichten Anode, bei dicken aber Kathode sei, d. h. dünne Schichten liefern normale Photoströme, dicke aber Solarisationsströme. Möglicherweise geht, — ähnlich, wie dies bei den lichtempfindlichen Bromsilberelektroden angenommen wurde —, der Solarisationsprozess auch hier vor allem an den Teilen der Schicht vor sich, für welche die Jodabgabe von Anfang an am meisten erschwert ist.

[3]) Compt. rend. **106**, 1595—1597 (1888).

[4]) Rigollot, Compt. rend. **121**, 164—166 (1895).

[5]) Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 1, 982.

ständlich durch die Angabe zweier Potentiale noch nicht vollständig definiert, man braucht nur die Photoströme für verschiedene Lichtstärken zu betrachten, um zu sehen, dass noch etwas im Spiele sei. Im einfachsten Falle, in dem die i,V-Kurven durch gerade Linien gegeben sind, muss ausser der Potentialdifferenz $v - V$ noch die Neigung $\frac{dV}{di}$ bekannt sein, wenn man den Photostrom berechnen will, der bei wechselnden Elektrodenpotentialen V zur Betrachtung gelangt. Für geringe Lichtstärken kann man (§ 13) die Gesamtheit der Thatsachen durch die Formel:

$$(2) \qquad i = -(v-V)\left(\frac{\Delta i}{\Delta V}\right)_1 \cdot L = +(v-V)\cdot\frac{L}{b_1}$$

zum Ausdruck bringen.

Da der erste Faktor auf der rechten Seite der Gleichung nur in geringem Masse durch die Lichtstärke verändert wird, ist es vor allem der Quotient $\frac{L}{b_1}$, der diesen Einfluss zur Geltung bringt. Die Ergebnisse einer Untersuchung von Arrhenius[1]) „Über die Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitungsvermögen der Haloidsalze des Silbers" scheinen wesentlich für die Deutung dieses Gliedes $\frac{L}{b_1}$. Es wird gezeigt, dass die Silberhalogene im Lichte leitend werden. Das Leitungsvermögen hält nur so lange an, wie die Belichtung und ist der Lichtintensität proportional. Den verschiedenen Lichtarten ist ein verschiedenes Vermögen eigen, die Silberhalogene leitend zu machen, die Kurven, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Strahlensorte darstellen, sind den bekannten Empfindlichkeitskurven sehr ähnlich, welche von Eder[2]) wie auch von anderen Beobachtern für die Strahlen des Sonnenspektrums aufgenommen worden sind. Arrhenius nimmt an, das Leitungsvermögen der belichteten Halogene sei ein elektrolytisches. Nun pflegt die Geschwindigkeit, mit der ein Elektrolyt auf andere Körper reagiert cet. par. seinem Leitungsvermögen proportional zu sein. Dementsprechend sollen auch Chlor- oder Bromsilber in dem Masse von der sensitierenden Substanz der Platte oder des empfindlichen Papiers Zersetzung erfahren, in dem sie durch die Belichtung leitend werden. Es ist sonach sehr erklärlich, dass die photographische Empfindlichkeitskurve eines derartigen Präparates mit der Kurve des Leitungsvermögens korrespondiert.

---

[1]) Wien. Ber. **96** (1887).

[2]) Monatshefte für Chemie (6) 1 und 927 (1885).

§ 20. Sollte man im Gegensatze zu Arrhenius das Leitungsvermögen für ein metallisches ansehen, so würde zunächst jede Erklärung für diese Übereinstimmung fehlen.

Man könnte allerdings zur weiteren, dermalen ganz willkürlichen Annahme greifen, dass gleichzeitig mit dem metallischen Leitungsvermögen auch die Geschwindigkeitskonstante für die photochemischen Reaktionen des Silberhalogens in einer Weise geändert werde, dass den Beobachtungen genügt wird. Nach dieser Annahme würde der Photostrom i, der die Elektrode polarisiert, durch die Berührung zweier metallischer Leiter, der eine vom Potential v (Bromsilber), der andere vom Potential V (Platin) innerhalb des Elektrolyten zu stande kommen. Der Widerstand $\frac{v-V}{i}=\frac{b_1}{L}$ im Stromkreise wäre vor allem durch das Bromsilber bedingt, dessen metallisches Leitungsvermögen der Lichtstärke proportional anzunehmen wäre. Unter solchen Umständen dürfte es aber im allgemeinen für den Photostrom nur schädlich sein, wenn man die Schicht dicker wählen würde, und doch ist dies innerhalb ziemlich weiter Grenzen von Vorteil.

Aber auch die Auffassung des Systems $Pt\,|\,AgBr\,|\,KBr\,|\,Pt$ als einer Oxydationskette in genau derselben Weise, wie etwa ein System $Pt\,|\,K_2Cr_2O_7\,|\,K_2SO_4\,|\,Pt$ als Oxydationskette aufzufassen ist, in der die mit Bichromatlösung bedeckte Oberfläche des Platins die mit Sulfat bedeckten Teile auf ein hohes Potential zu polarisieren vermag, würde nicht ganz befriedigen. Man möchte dann erwarten, dass die Reduktion des Bromsilbers direkt an der Metalloberfläche vor sich gehen werde, nach den Angaben in § 6 sitzt aber das photoelektrische Bild keineswegs ausschliesslich an der Berührungsfläche des Bromsilbers mit dem Platin, auch die übrigen Teile der empfindlichen Schicht beteiligen sich an der Erzeugung des Stromes und des Bildes. Ich habe mir dermalen noch keine bestimmte Vorstellung darüber gebildet, wieso das Bromsilber die Fähigkeit hat, den Bromdruck innerhalb der Schicht auszugleichen, so dass auch die vordersten Teilchen der Schicht in einer Lage sind, als ob sie mit einem Körper in Berührung wären, der annähernd das Elektrodenpotential V hat. Ich gedenke gerade diese Erscheinung experimentell weiter zu verfolgen und begnüge mich dermalen mit dem Hinweise, dass auch bei den Oxyden und Superoxyden, die an manchen galvanischen Kombinationen die Rolle der oxydierenden Substanz spielen, ein ähnlicher Ausgleich stattzufinden scheint. Die Bromsilbermenge, die sich auf der Platinplatte befindet und der durch die Lichtstärke bedingte Dissociationsgrad der Schicht scheinen beide zu-

sammen die wirksame Masse zu bestimmen, die sich an der photoelektrischen Reaktion beteiligt.

Dass die Reaktion einer Potentialdifferenz proportional verläuft, erinnert an gewisse Gesetzmässigkeiten, die sich bei manchen Elektrolysen zeigen; beispielsweise kann man bei sehr langsamer Elektrolyse einer Bromsilberschicht, die auf einer in *KBr* tauchenden Platinelektrode aufsitzt, innerhalb ziemlich weiter Grenzen Proportionalität zwischen den äusserst schwachen elektrolysierenden Strömen und den gleichzeitigen Änderungen des Elektrodenpotentials wahrnehmen.

Auch diese Frage bedarf noch weiterer experimenteller Untersuchung.

§ 21. Es soll nun noch eine Folgerung besprochen werden, die sich an die Arrheniussche Annahme eines temperären elektrolytischen Leitungsvermögens der belichteten Silberhalogene knüpft. Der Wert von v wird notwendig wachsen müssen, wenn die freie Energie des Bromsilbers durch verstärkte Belichtung steigt. Aus der Annahme eines temporären elektrolytischen Leitungsvermögens folgt eine derartige Zunahme unmittelbar, da die Vermehrung der dissociierten Bestandteile stets mit einem entsprechenden Wachstum des osmotischen Druckes dieser Bestandteile verbunden sein wird. Steht das Bromion der Bromsilberschicht bei einem Versuche unter dem Drucke p_1 und bei einem anderen Versuche, bei dem eine schwächere Lichtquelle zur Anwendung kommt, unter dem Drucke p_2, so wohnt dem Bromion im ersten Falle ein um $96450\ RT \log_{\text{nat}} \left(\frac{p_1}{p_2}\right)$ grössere freie Energie inne als im zweiten. Ein gleiches gilt für die freie Energie des Silberions. —

Eine wirkliche Berechnung der Zunahme des Gleichgewichtspotentials bei vermehrter Lichtstärke — etwa so, wie man die Veränderung in der elektromotorischen Kraft einer galvanischen Zelle berechnen kann, wenn die Konzentrationsänderungen gegeben sind, — ist aber dermalen ganz undurchführbar. Es fehlt dazu an den nötigsten Voraussetzungen. Man kennt weder die Molekulargrösse des Bromsilbers noch die der Ionen, in welche es sich spaltet, nicht einmal der Typus dieser Reaktion steht fest. (Aus dem Umstande, dass das elektrolytische Leitungsvermögen der Lichtstärke und nicht der Quadratwurzel derselben proportional ist, liesse sich die an sich sehr unwahrscheinliche Folgerung ziehen, dass die Dissociation nach bimolekularem Schema vor sich gehe.) Ebensowenig weiss man, ob denn die Änderungen der osmotischen Energie die einzigen Änderungen sind, welche das Silber-

halogen bei seiner Spaltung in Ionen erleidet; und vollends ist man über die Natur des Zerfallproduktes im unklaren, das sich bei der photoelektrischen Umsetzung bildet. Wahrscheinlich (das Solarisationsphänomen deutet wenigstens darauf), ist auch dieses Zerfallsprodukt wieder ein lichtempfindlicher Körper, der seinerseit elektromotorisch zu wirken vermag.

Dass der Fall der temporären elektrolytischen Leitung von Silberhalogenen viel komplizierter sei, als der einer elektrolytischen Leitung in wässerigen Lösungen, zeigen auch jüngst veröffentlichte Versuche von C. Fritsch[1]), nach welchen schon die unbelichteten Silberhalogene bei gewöhnlicher Temperatur ein gewisses Leitungsvermögen haben. Dasselbe wird für die reinen Silberhalogene viel niedriger gefunden, als für die mit Alkalihalogenen verunreinigten Salze. Die Methode von Herrn Fritsch besass nur bei Anwendungen solcher verunreinigter Salze genügende Empfindlichkeit, um die von Arrhenius studierten Lichteffekte zu beobachten[2]).

Ich glaubte trotz aller Unsicherheit, die derzeit noch ein bestimmtes Urteil verhindert, die Arrheniussche Auffassung der belichteten Silberhalogene als temporärer Elektrolyte ausführlicher in ihren Konsequenzen für die photoelektrischen Phänomene besprechen zu müssen, da sie Gesichtspunkte liefert, die vielleicht einmal eine allgemeine Theorie der Erscheinungen ermöglichen werden.

§ 22. Ich habe mich zu wiederholten Malen bemüht, die vorhin erörterte Frage nach der Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von der Lichtstärke experimentell zu beantworten, doch kann ich die Resultate noch nicht als definitiv ansehen. Sowohl beim Bromsilber (§ 9) wie beim Jodsilber (§ 16) ergiebt sich unzweifelhaft eine Zunahme der v-Werte mit der Lichtstärke. Die Kleinheit der betreffenden Zunahme beim Jodsilber wurde durch wiederholte Messungen festgestellt, es ist kaum anzunehmen, dass ein Hinzutreten des Solarisationsphänomens dieses Verhalten verursachte, denn die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Solarisation an den Jodsilberelektroden hat keinen Anlass zu dieser Vermutung ergeben. Bei einer ziemlich ausgedehnten Versuchsreihe, die mit

[1]) Wied. Ann. **60**, 301 (1897).

[2]) Die Abhängigkeit der von Arrhenius beobachteten Erscheinung von der Anwesenheit gewisser Verunreinigungen mag die Erklärung dafür liefern, dass vollkommen reines und trockenes Chlorsilber im Vakuum nicht lichtempfindlich ist. Auch die Beobachtung, dass die von jedem wasserlöslichen Bestandteil befreite Bromsilberkollodionemulsion nur äusserst dünne Bilder liefert (Vogel), könnte damit zusammenhängen.

einer Bromsilberelektrode innerhalb ziemlich weiter Grenzen angestellt wurde, erfolgte die Zunahme des v ungefähr dem Logarithmus der Lichtstärke proportional. Die Lichtintensität entsprach im Mindestfalle ungefähr der Intensität einer Auerlampe in 2 m Abstand und im Höchstfalle ungefähr einem Abstande derselben Lichtquelle von 0·18 m. Das Gleichgewichtspotential nahm um ungefähr 0·047 Volt zu, wenn die Lichtstärke auf das Zehnfache gesteigert wurde. Doch schien die Zunahme für die grösseren Lichtstärken etwas bedeutender zu sein als für die kleineren. Als die nämliche Elektrode hierauf in Abständen, die zwischen 1 und $^1/_4$ m variierten, mit einer Bogenlampe belichtet wurde, ergab sich für eine Verzehnfachung der Lichtstärke ungefähr eine Zunahme von v um beiläufig 0·1 Volt.

Für die kleinen Lichtstärken von der Grössenordnung einer Meterkerze scheint die Zunahme indes recht klein zu sein, sonst hätten die in § 13 Anm. 1 erwähnten Versuche eine raschere Zunahme der Photoströme mit der Lichtstärke ergeben müssen.

§ 23. Die Erscheinungen der photoelektrischen Solarisation sind nach dem früher Gesagten von der Lichtsorte abhängig, treten bei höheren Potentialen auffallender hervor als bei niedrigen, nehmen mit der Intensität der Belichtung und mit ihrer Dauer zu und pflegen nach dem Abdunkeln noch anzuhalten. Ich muss auf dieses Verhalten hier nochmals zurückkommen, um zu zeigen, dass ähnliche photoelektrische Erscheinungen schon früher beobachtet worden sind, doch ist den betreffenden Beobachtern der Zusammenhang mit dem Elektrodenpotential und die später zu besprechende Analogie mit den bekannten Solarisationsvorgängen der Photographie entgangen.

Hankel[1]) hat an Kupferelektroden, die noch vom Walzen her mit einer Oxydschicht bedeckt waren oder die durch längeres Erwärmen auf 150° eine Bräunung erfahren hatten, sehr merkwürdige Erscheinungen beobachtet.

Unter einem blauen Glase im Sonnenlichte exponiert, gaben diese Platten normale Ströme, die auch bei fortgesetzter Belichtung normal blieben. Unter grünen und gelben Gläsern exponiert, gaben dieselben aber Ströme von entgegengesetztem Vorzeichen, die mit der Zeit schwächer wurden und in gewissen Fällen sogar das Vorzeichen wechselten, so dass schwache normale Ströme entstanden. Wurde nun abgedunkelt,

[1]) Ber. der sächs. Ges. d. Wiss. **27**, 298 (1875). Ähnliches beobachtet Becquerel am roten Photochlorür, das auf Silberplatten aufgetragen ist: Ann. de Chim. et de Phys. **32**, 176 (1851).

so stellte sich mehrfach eine Zunahme des bereits normalen Stromes ein oder es trat ein deutlicher normaler Strom auf, wenn am Schlusse der Belichtung noch ein schwacher negativer Strom geherrscht hatte. In den von Hankel studierten Fällen war es also der negative Strom, der mit der Zeit der Belichtung an Intensität zunahm und nach dem Abdunkeln andauerte und demnach nach Art eines sekundären Phänomens auftrat.

Einen ähnlichen zeitlichen Verlauf der normalen Ströme beobachtete auch Minchin[1]) und zwar an Silberelektroden, die in Eosinlösungen oder in Fluorescinlösungen tauchten, dieselben gaben Ströme, die im ersten Augenblick der Belichtung negativ waren, mit der Zeit aber positiv wurden und infolge des Abdunkelns noch weiter anwuchsen.

§ 24. Es scheint ein sehr häufiger Fall zu sein, dass sich im Lichte an lichtempfindlichen Elektroden gleichzeitig Reduktions- und Oxydationsprozesse abspielen. Die Solarisationen sind bei meinen Versuchen weder durch anhaltendes Polarisieren auf hohe Potentiale noch durch intensive Vorbelichtung vollkommen zu vermeiden gewesen. Doch geben die gesammelten Erfahrungen über den zeitlichen Verlauf der Solarisationsströme ein anderes Mittel an die Hand, künftig den Einfluss dieser Störung selbst bei hohen Potentialen und stärkeren Lichtquellen zu beschränken und — indem man die Veränderungen längere Zeit verfolgt — die anfängliche Störung zu berücksichtigen. Es würde keine besonderen Schwierigkeiten bereiten, die Beobachtungszeiten bei Versuchen, wie sie in (§ 9) beschrieben werden auf Bruchteile einer Minute abzukürzen und so den Einfluss der Solarisation auch für die grösseren Lichtstärken wesentlich herabzumindern. Die so empfindliche Methode der indirekten Strommessung verträgt, als Nullmethode angewandt, kurze Beobachtungszeiten; (man hätte gleichzeitig mit der Belichtung auch eine entsprechende Änderung der polarisierenden Kraft vorzunehmen, durch welche der polarisierende Einfluss, den der Photostrom auf die Elektrode übt, kompensiert wird). Auch die Beobachtung mittels des Galvanometers nach ersten Ausschlägen, die Rigollot[2]) bei seinen Untersuchungen über das spektrale Verhalten lichtempfindlicher Elektroden mit so grossem Erfolge benutzte, wird vielfach gut anwendbar sein; man wird nur die durch den polarisierenden Strom abgelenkte Galvanometernadel vor der Belichtung mit Hilfe eines Magneten oder einer von einem passend ge-

[1]) Phil. Mag. **31**, 207 (1891).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. (2) **27**, (1891) und loc. cit.

wählten Strome durchflossenen Spule in die Nulllage zurückzuführen haben.

Als störende Fehlerquelle können auch Temperaturschwankungen sich äussern, da dieselben den polarisierenden Strom beeinflussen, diese Störungen treten ebenfalls bei kurzer Beobachtungszeit zurück.

Bei der hohen Empfindlichkeit der Silberhalogene ist das lichtempfindliche Verhalten des blanken Elektrodenmetalles, so lange man bei niederen Potentialen arbeitet, nicht belangreich. Becquerel giebt an, dass vollkommen gereinigte Platinoberflächen gar nicht lichtempfindlich seien, nach Hankel nimmt die Empfindlichkeit blanker Platinelektroden um so mehr ab, je besser man sie reinigt. Dazu kommt noch, dass bei mit Halogen belegten Elektroden nur Bruchteile des auffallenden Lichtes an das Metall gelangen. Immerhin werden bei hohen Potentialen Parallelversuche mit blanken Elektroden wünschenswert sein.

Die rein photochemischen Reaktionen.

§ 25. Die Einsicht, welche in die Dynamik der photoelektrischen Bildbildung gewonnen wurde, klärt mancherlei Beziehungen auf, die dem eigentlichen Gebiete der Photographie angehören und mit Elektrizität gar nichts zu thun haben. Den Daguerreschen Prozess ausgenommen, reagiert das Bromsilber bei keinem photographischen Verfahren in Gegenwart eines Metalles, es fällt somit eine wesentliche Voraussetzung für eine photoelektrische Bildbildung fort.

Die Proportionalität zwischen den umgesetzten Mengen und der Lichtstärke, welche bei den photoelektrischen Erscheinungen annähernd erfüllt ist, scheint auch bei den rein photochemischen Prozessen zu bestehen, sie wird, wie schon vorhin (§ 19) angegeben wurde, von der Arrheniusschen Annahme des temporären elektrolytischen Leitungsvermögens gefordert.

Doch wird eine Proportionalität zwischen der Differenz zweier Potentialgrössen und den umgesetzten Mengen, die beim photoelektrischen Prozess durch die Formel $i = (v - V)\frac{1}{b}$ statuiert wird, im vorliegenden Falle nicht mehr stattfinden, man kann nur mehr qualitativ von einer gewissen Analogie im Verhalten sprechen.

Ähnlich wie das belichtete Bromsilber in seinem Bestreben, durch Bromabgabe oxydierend zu wirken, durch das Potential v gekennzeichnet wird, kann man auch für alle anderen Oxydations- und Reduktionsmittel von gegebener Konzentration charakteristische Potentiale

U aufstellen: man braucht nur das Potential zu ermitteln, das eine Platinelektrode in Berührung mit der gegebenen Lösung annimmt.

Bei den lichtempfindlichen Elektroden misst die Potentialdifferenz $v - V$ den Verlust an freier Energie, der statt hat, wenn das belichtete Silberhalogen jene Brommenge an die Elektrode abgiebt, die dem Photostrom 1 entspricht. (Bei dieser Formulierung wird, wie dies auch bei den früheren Auseinandersetzungen geschah, stillschweigend angenommen, dass kein Verlust an freier Energie eintreten würde, wenn das Bromsilber die nämliche Brommenge an eine Elektrode vom Potential v abgäbe.) Wir wollen uns nun die kompliziertere Anordnung vorstellen, die einem Idealfall entspricht, dem man sich beliebig nähern kann: das Bromsilber soll die Brommenge an eine Elektrode vom Potential v abgeben und von dieser Elektrode soll hiernach das Brom durch eine Stromquantität eins an die Elektrode übergeführt werden, welche in einem Reduktionsmittel vom Potential U steht. Bei dieser Überführung wird die freie Energie des Systems um den Betrag $v - U$ vermindert werden. Derselbe Verlust hätte — wieder dieselbe Brommenge ins Auge gefasst, — statt, wenn sich die nämliche Reaktion bei direkter Berührung des Bromsilbers mit dem Reduktionsmittel vollzöge.

Für $v = U$ müssten die elektrische, wie die direkte chemische Umsetzung Null werden. Bei endlichen Werten der freien Energie wird eine Umsetzung stattfinden, und zwar in der galvanischen Zelle proportional dem Betrage der freien Energie, bei direkter Berührung der Körper aber in viel rascher steigender Progression. Kommen die Änderungen im Werte $v - U$ der freien Energie lediglich durch Veränderungen in der Konzentration des Reduktionsmittels zu stande, so ändert sich die Geschwindigkeit der direkten chemischen Umsetzung im einfachsten Falle (hinreichende Verdünnung und nicht allzu kleine Werte von $v - U$) proportional dieser Konzentration. Die Konzentration ihrerseits ist zufolge den Formeln für Konzentrationsketten durch einen Exponentialausdruck gegeben, der die freie Energie im Exponenten enthält.

Kommt die Änderung im Werte von $v - U$ dagegen durch einen Wechsel des Reduktionsmittels zu stande, so ist eine solche Rechnung natürlich nicht mehr ausführbar, weil jetzt die Individualität eines neuen Körpers hinzutritt. Die freie Energie bestimmt immer nur eine Gleichgewichtskonstante oder das Verhältnis zweier Reaktionsgeschwindigkeiten und nicht diese Reaktionsgeschwindigkeiten selber. Immerhin wird in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle, wo ein Silberhalogen im Lichte auf andere Körper einwirkt, die Reaktions-

geschwindigkeit mit der Änderung der freien Energie rasch zunehmen, die bei der betreffenden Reaktion in Frage kommt. Wenn man das Silberhalogen auf äusserst träge wirkende Substanzen einwirken lässt, was ja in der Praxis der photographischen Prozesse nicht erstrebt wird, werden Ausnahmen eintreten können. Unter den Präservativen für Collodiontrockenplatten finden sich allerdings solche träge wirkende Substanzen. Besonders auffallend weicht vollkommen reines und trockenes Halogen in seinem Verhalten von der obigen Regel ab. Chlorsilber erleidet, im Vakuum exponiert, keinerlei Zersetzung und bleibt vollkommen weiss[1]). Es bedarf, wie dies bei so vielen Reaktionen der Fall ist, der Gegenwart von Feuchtigkeit, damit die Zersetzung stattfinden könne, doch vollzieht sich die Reaktion auch in Gegenwart von trockenen Kohlenwasserstoffen (Petroleum, Benzol). — .

Im allgemeinen können wir die Gleichung $i = (v - V)\frac{L}{b_1}$ als ein Gleichungssymbol, das über die Geschwindigkeit der Zersetzung orientiert, auch bei rein photochemischen Reaktionen gelten lassen.

§ 26. Die schlagendsten Beispiele für einen Parallelismus zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und den freien Energien der Reaktionen bietet wohl die Tabelle von W. D. Bancroft[2]), welche die elektromotorischen Kräfte der verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel verzeichnet. Von den Ziffern jener Tabelle hat schon einmal Bredig[3]) eine Anwendung auf dem Gebiete der photographischen Erscheinungen gemacht, indem er zeigte, dass das Entwicklungsvermögen der verschiedenen Entwickler sich nach ihrer elektromotorischen Stellung in der Reihe der Reduktionsmittel richte. Ich benutze die citierten Messungen, um das Zersetzungsbestreben der belichteten Silberhalogene mit dem analogen Bestreben anderer Substanzen zu vergleichen, und lasse ein paar Daten folgen, die das Potential einer Platinelektrode erkennen lassen, welche in die betreffende Lösung taucht, die Potentiale werden auf das Potential einer Kalomelektrode in *KCl* bezogen.

CuCl	0·0 Volt	Cl_2 in *KOH*	+ 0·626 Volt
$FeSO_4 + HeSO_4$	+ 0·234	Fe_2Cl_6	+ 0·678
J_2 in *KJ*	+ 0·328		

[1]) Baker, Journ. Chem. Soc. (1892), 728.
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **16**, 184 (1895); Eder, Jahrbuch (1895).

Die Gleichgewichtspotentiale von Chlor- und Bromsilber liegen in *KCl* und *KBr* etwas unter + 0·3 Volt, wenn man noch wenig belichtetes und nicht durch hohe Polarisierung der Elektrode verändertes Bromsilber verwendet, und etwa mit einer Auerlampe in $^1/_2$ m Abstand belichtet. Bromsilber aber, das durch andauernde Polarisierung auf hohe Potentiale verändert worden, kann Gleichgewichtspotentiale aufweisen, die sehr erheblich über 0·5 und selbst über 0·6 Volt liegen.

Der obigen Tabelle zufolge kann man im erteren Falle das Bestreben der genannten Silberhalogene, ihr Halogen abzugeben, mit dem analogen Streben der Jodlösung in Jodkalium vergleichen. Der Vergleich trifft für die photoelektrischen Reaktionen in der lichtempfindlichen Schicht genau zu, da das austretende Halogen entweder direkt unter Überwindung eines dem Elektrodenpotential entsprechenden Ionendruckes den Ionenzustand annimmt oder sonstige Reaktionen eingeht, bei welchen es sich mit jenem Ionendrucke im Gleichgewicht befindet — ganz so wie das in Jodkalium gelöste Jod unter dem Einflusse eines kathodischen Stromes eine Reduktion zu Jodionen erfährt. Bei der spontanen Zersetzung, die ohne Zuthun des Metalles in einer Halogensalzlösung erfolgt, könnten gleichzeitig verschiedene Reaktionen in Frage kommen, die nicht demselben Umsatze von freier Energie entsprechen.

Die Reaktion an der Kathode einer Oxydationskette mit Kaliumhypochlorid ist der an der hochpolarisierten Bromsilber-Elektrode nicht analog. Dagegen ist ein Vergleich mit der Chlorabgabe einer Eisenchloridlösung gut möglich. Der Chlordruck des Chlorsilbers, das schon vor der Belichtung unter einem hohen Chlordruck gestanden hat, muss aber im Lichte den des Eisenchlorids noch übertreffen können; beruht doch sogar ein Aktinometer darauf, dass Chlorsilber sich im Tageslichte unter Chlorwasser schwärzt, — im Dunkeln geht die Färbung wieder zurück[1]).

Ein Vergleich des Jodsilbers mit dem Kupferchlorür wäre ganz unstatthaft, denn das Kupferchlorür wirkt bei der Bancroftschen Messung als Reduktionsmittel. Das Gleichgewichtspotential des belichteten Jodsilbers liegt (§ 16) bereits unter dem Potential, das die unbelichtete Elektrode in einer Jodkaliumlösung annimmt, zu der der Sauerstoff der Atmosphäre Zutritt hat. Es bedarf demnach der Anwesenheit eines Reduktionsmittels (Sensitators), damit Jodsilber im Lichte zerfalle. Nicht einmal mit Stärkekleister oder Schwefelkohlenstoff kann man am belichteten Jodsilber freies Jod nachweisen. Eine leichte An-

[1]) Abel, Eders Jahrb. (1895). — Bull. de la soc. franç. de Phot. (1894) 204.

derung der Färbung soll an Jodsilber, das mit Jodkaliüberschuss gefüllt wurde, allerdings nach sehr intensiver Belichtung merklich werden — (es entspricht der intensiveren Belichtung aber auch ein höheres Gleichgewichtspotential). Ganz anders wird die Sache natürlich bei Anwendung eines Sensitators, wie Silbernitrat. Man denke sich wieder das Jodsilber auf einer Platinelektrode aufgetragen, die in Jodkalium steht und nahezu bis auf das Gleichgewichtspotential polarisiert ist, das Jod, das beim Belichten aus der Schicht an die Elektrode übertritt, werde durch den Strom an eine Silberelektrode, die in dieselbe Lösung taucht, weiter geleitet; das Silber der Elektrode, das dabei in Jodsilber verwandelt wird, wollen wir uns ursprünglich durch Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Platinplatten erzeugt denken, zu dieser Silberausscheidung bedürfe es beispielsweise 0·2 Volt elektromotorische Kraft. Da andererseits das Gleichgewichtspotential bei meinen Versuchen um etwa 0·38 Volt höher lag, als das einer Silberelektrode in Jodkalium, resultiert bei der Jodsilberbildung ein entsprechender Energiegewinn. Die Differenz 0·18 Volt würde also die freie Energie messen, welche verloren geht, wenn das belichtete Jodsilber die einem Coulomb entsprechende Menge Jod an eine Silbernitratlösung abgiebt, in der der Druck des Oxydationsmittels (Salpetersäure und Sauerstoff) so gross ist, wie er vorhin bei der Elektrolyse an der Platinanode war. Diese freie Energie käme auch bei der direkten Zersetzung des Jodsilbers unter Silbernitrat in Frage, vorausgesetzt, dass das Jodsilber nicht etwa bei direkter Berührung mit diesem Körper ein niedrigeres Gleichgewichtspotential annimmt und dass der Gegendruck des Oxydationsmittels wieder derselbe ist.

Das Jodsilber nimmt bekanntlich im Lichte unter Silbernitrat eine grünliche Färbung an, immerhin ist die Zersetzung lange nicht so bedeutend, wie die von Brom und Chlorsilber in derselben Lösung.

§ 27. Die sichtbare photochemische Bildbildung wird an lichtempfindlichen Präparaten, die Silberhalogen in Gegenwart eines kräftigen Sensitators enthalten, in qualitativ ähnlicher Weise fortschreiten, wie an einer lichtempfindlichen Elektrode mit bisher noch niemals belichtetem Silberhalogen. Ähnlich wie die Empfindlichkeit einer derartigen Elektrode in der ersten Zeit der Belichtung erheblich wächst, beobachtet man auch an gesilberten Papieren ein Induktionsstadium, ausgezeichnet durch zunehmende Empfindlichkeit; die Änderung des Absorptionsvermögens infolge zunehmender Schwärzung tritt in beiden Fällen gleichmässig als Störung hinzu.

Ist kein Sensitator zugegen, oder wirkt der Sensitator nicht in konstanter Weise fort, so wird der Fall dem einer isolierten lichtempfindlichen Elektrode ähnlich sein. Infolge der fortschreitenden Zersetzung des Bromsilbers steigt zunächst der Druck des freien Halogens oder, allgemeiner gesprochen, der Aussendruck des Oxydationsmittels. Diese Druckzunahme ist in ihrer Wirkung dem Steigen des Elektrodenpotentials V in der Formel $i = \frac{v - V}{b}$ für lichtempfindliche Elektroden vergleichbar, sie setzt die weitere Bromabscheidung herab. Der Wirkung der freiwilligen Depolarisierung an lichtempfindlichen Elektroden vergleichbar, giebt es aber auch bei den rein photochemischen Reaktionen Vorgänge, welche der fortgesetzten Zunahme des Halogendruckes entgegenarbeiten, nämlich die Halogenverluste durch Diffusion und die mit dem Drucke zunehmende Reduktion des freien Halogens.

§ 28. Der Vergleich ist damit noch nicht erschöpft: auch jene negativen Photoströme, die sich bei hohen Elektrodenpotentialen über die normalen Photoströme superponieren und die auch wohl schliesslich das Übergewicht erlangen, haben ihr Analogon auf dem Gebiete der rein photochemischen Erscheinungen:

Es ist beobachtet worden, dass belichtete Silberhalogene zwar in der ersten Zeit der Belichtung mehr und mehr dunkelten, dass sie aber später wieder heller zu werden begannen.

Abney[1]), welcher derlei von den Photographen als Solarisationsvorgänge bezeichnete Erscheinungen eingehend studiert hat, erkannte, dass dieselben durch die Anwesenheit oxydierender Substanzen bedingt seien.

Der erste, welcher die Umkehrung einer Lichtwirkung durch den Einfluss einer weiteren Belichtung wahrnahm, war Herschel. Er exponierte mit Überschuss von Silbernitrat präpariertes Jodsilberpapier, bis es sich färbte, und tränkte es dann mit Jodkalium, eine neuerliche Belichtung machte oft den früheren Bildeindruck verschwinden.

Bei Wiederholung des Versuches durch Abney zeigte sich, dass die Umkehr bei saurer, nicht aber bei alkalischer Reaktion der Lösung eintritt. Dies ist sehr erklärlich, da Jodwasserstoffsäure ihr Jod viel leichter abgiebt als Jodkalium und somit der Joddruck der saueren Lösung (wie er durch eine Platinelektrode bestimmt werden könnte) ungleich grösser ist, als der der alkalischen. Um dieselbe Erscheinung

[1]) Proc. Roy. Soc. **27**, 291 (1878); **27**, 451 (1878). — Phil. Mag. (5) **5**, 61; (5) **10**, 200 (1880).

an Silberbromid oder Silberchlorid zu beobachten, muss ein Oxydationsmittel zugesetzt werden.

Kaliumpermanganat, Bichromat, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon wirken alle in derselben Weise. Sämtliche Strahlen des Spektrums sind im stande, die vorhergehende Lichtwirkung unter solchen Umständen zu beheben, doch ist die solarisierende Wirkung der roten Strahlen meist mächtiger als die der blauen.

In reduzierenden Flüssigkeiten oder Gasen tritt hingegen, wie Abney ebenfalls festgestellt hat, keine Bleichung ein.

Nun erwäge man das Zusammentreffen der Bedingungen, unter welchen Abney die beschriebenen Solarisationsphänomene findet, mit den Bedingungen, unter denen im ersten Abschnitte dieser Abhandlung die negativen Photoströme beobachtet wurden, indem sich übereinstimmend ein hoher Druck der oxydierenden Bestandteile als notwendig erweist und indem die Erscheinung beide male am Jodsilber viel leichter hervorgerufen wird, als am Chlor und Bromsilber. Es wird unter solchen Umständen gerechtfertigt erscheinen, dass ich die negativen Ströme Solarisationsströme benannte. Die beschriebenen photographischen Solarisationsphänomene und die Solarisationsströme sind einander beizuordnen wie die normalen Photoströme und die normalen Bildschwärzungen der einkopierten Bilder der Photographie.

§ 29. Was schliesslich die bei der Chlorsilberelektrode hervortretende Neigung anlangt, besonders im gelben Lichte zu solarisieren, so findet auch sie ihr Analogon in bekannten Erscheinungen auf dem Gebiet der Photographie. Abgesehen von den Becquerellschen[1]) Heliochromien, die ihre Entstehung stehenden Wellen verdanken[2]), führen alle Rezepte, Chlorsilberheliochromien herzustellen, Zustände des Chlorsilbers herbei, welche Solarisationserscheinungen erwarten lassen: Das trockene Silberhalogen wird ausserordentlich lange der Wirkung intensiven farbigen Lichtes ausgesetzt[3]), so dass ein hoher Druck der oxydirenden Substanzen angenommen werden kann. (Selbst bei sehr lange anhaltender Belichtung eines mit Silbernitrat gesilberten Papieres[4]) wird wegen der Zersetzung dieses Salzes schliesslich ein hoher Druck des Oxydationsmittels eintreten.) Viel leichter kommt man indes zum Ziele,

[1]) Ann. de chim. et de phys. (3) **22**, 451 (1848); (3) **25**, 447 (1849).

[2]) Zenker, Die Photochemie (1868). — Wiener, Wied. Ann. **55**, 224—281 (1895). — Lippmann, Compt. rend. **112**, 274 (1891).

[3]) Seebeck, Göthes Farbenlehre **2**, 716.

[4]) S. Flaurent, Phot. Arch. (1891) 307.

wenn man dem Chlorsilber, nachdem es im Lichte dunkelviolett geworden, Oxydationsmittel zusetzt und dann im farbigen Lichte neuerdings exponiert. Dieses Prinzip, welches zuerst von Poitevin[1]) verkündet wurde, liefert Bilder, welche die Bildweisen richtig wiedergeben, beim Seebeckschen Verfahren erscheint dagegen statt des Weiss immer die bekannte Dunkelfärbung des lange belichteten Chlorsilbers. Nach Poitevin sind sämtliche Oxydationsmittel brauchbar, die besten Resultate liefert aber Kaliumbichromat[2]).

Die Aufhellung des dunklen Photochlürs tritt zuerst in den minder brechbaren Teilen des Spektrums auf, welche ihre Farben früher zu zeigen pflegen (Ultrarot ist auszuschliessen). Sowie dies bei lichtempfindlichen Chlorsilber-Elektroden der Fall war (§ 15), erscheint also auch in der Photochromie das gelbe und rote Licht besonders befähigt, einen Oxydationsvorgang am Chlorsilber herbeizuführen[3]).

Vielleicht werden die photoelektrischen Erscheinungen gerade für dieses Gebiet der Photographie zu grosser Bedeutung gelangen. Nach Wiener[4]) giebt das Poitevinsche Verfahren die besten Resultate, wenn das Präparat feucht gehalten wird. Die Farben müssen also wohl auch an lichtempfindlichen Elektroden zu erzielen sein, die in Salzlösungen tauchen; es kann kaum eine besondere Schwierigkeit bestehen, die Potentiale zu ermitteln, bei denen die einzelnen Farben am besten und reinsten auftreten, und zu untersuchen, bei welchen Potentialen die Wiedergabe für das ganze Spektrum am richtigsten ausfällt, sowie bei welchen Potentialen die einzelnen Farben vom Lichte verändert werden. Nach den bisher mitgeteilten Rezepten für Chlorsilberphotochromie zu urteilen, dürfte es vorteilhafter sein, die Elektroden in der Lösung eines Sauerstoffsalzes als in der eines Chlorides zu exponieren.

§ 30. Da im ersten Abschnitte dieser Abhandlung die Existenz photoelektrischer Bilder erwiesen worden und da sich gleichzeitig eine grosse Ähnlichkeit mit den Bildern ergeben hatte, die im gewöhnlichen photographischen Kopierprozesse erhalten werden, hat es erlaubt

[1]) Compt. rend. **61**, 1111 (1865).

[2]) Ausserdem kommt noch Kupfersulfat in die Beize, der Nutzen dieses Zusatzes ist wohl noch nicht genügend aufgeklärt. Krone nimmt die Entstehungen farbiger Kupfer- und Chromverbindungen an (Krone, Darstellung der natürlichen Farben durch Photographie 1894; Eder, Jahrb. 1892).

[3]) Auf die Eigentümlichkeit der minder brechbaren Strahlen oxydierend einzuwirken, hat zuerst Chastaing (Ann. de Chimie et de Phys. (5) **11**, 145—223. 1877) unter Anführung ausserordentlich zahlreicher Beispiele hingewiesen.

[4]) loc. cit.

geschienen, für die Bildbildung in beiden Fällen sehr ähnliche Gesetze anzunehmen. Thatsächlich hat auch die Anwendung der Resultate über die Photoströme auf die sichtbaren rein photochemischen Vorgänge zu keinerlei Widersprüchen geführt.

Ehe eine ähnliche Ausdehnung auf die latenten Bilder des photographischen Prozesses versucht wird, muss erörtert werden, in wie weit als Ursache der latenten Bilder chemische Vorgänge und zwar derartige chemische Vorgänge vorausgesetzt werden dürfen, wie sie bei den Kopierprozessen ohne Entwicklung vorliegen.

Als latente Bilder werden bekanntlich unsichtbare Lichteindrücke bezeichnet, die der Photograph durch indirekte Methoden zur Wahrnehmung bringt. Die Thatsache der Entwicklungsfähigkeit beweist zunächst nur eine Änderung im Reaktionsvermögen oder in den Adhäsionskonstanten des lichtempfindlichen Salzes; es ist also eine Änderung physikalischer Natur und nicht eine Änderung in der Zusammensetzung, was zur Beobachtung gelangt.

Dewar[1]) hat auch wirklich einen Versuch beschrieben, der auf den ersten Blick jeden chemischen Vorgang als Ursache eines latenten Bildes auszuschliessen scheint. Er untersuchte photographische Platten bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffes. Trotz der enorm niederen Temperatur erwies sich das Bromsilber noch recht lichtempfindlich, die Untersuchung der Platten durch Abney ergab, dass dieselben 30% ihrer ursprünglichen Empfindlichkeit bewahrt hatten. Bei -180° kann eine Wechselwirkung zwischen Bromsilber und Sensitator nicht vorausgesetzt werden, man kann aber ganz wohl an einen freiwilligen Zerfall des Silberhalogens denken, der bei dieser Temperatur durch den winzigen Halogendruck des freien Halogens sehr erleichtert würde. Unter der Annahme, dass das temporäre elektrolytische Leitungsvermögen, welches Arrhenius den Silberhalogenen zuschreibt, auch bei so niederen Temperaturen fortbestehe, würde das belichtete Bromsilber auch bei dieser Temperatur einen erheblichen inneren Bromdruck besitzen.

§ 31. Im Übrigen sind gewichtige und zahlreiche Gründe vorhanden, für die latenten Bilder die nämlichen oder wenigstens ganz ähnliche chemische Prozesse vorauszusetzen, wie für die gewöhnlichen einkopierten Bilder. Dies die hauptsächlichsten Umstände, welche sich in dieser Hinsicht anführen lassen:

1. Die Entstehung der latenten Bilder wird, so wie dies für die

[1]) Chem. News **70**, 252. 253 (1894).

Bildschwärzungen der Fall ist, durch die Anwesenheit reduzierender Substanzen gefördert.

2. Eben jene Umstände, welche die Solarisation der einkopierten Bilder erleichtern, bewirken an den latenten Bildern Solarisation.

3. Die Exposition der drei Silberhalogene im Spektrum ergiebt für jedes derselben eine andere charakteristische Empfindlichkeitskurve. Diese Kurven sind für das einkopierte wie für das latente Bild typisch ähnlich[1]).

Die Entwicklung der latenten Bilder kann bekanntlich auf zweierlei prinzipiell verschiedene Weisen stattfinden. Man kann latente Bilder physikalisch entwickeln, indem man die belichtete Platte in eine Lösung bringt, welche freiwillig metallisches Silber ausscheidet (z. B. Silbernitrat in angesäuertem Eisensulfat). Das Silber lagert sich dann gerade an den belichteten Teilen der Platte ab, so dass diese dunkler erscheinen als die unbelichteten Teile. Häufiger angewendet ist die chemische Entwicklung, bei ihr kommen kräftige Reduktionsmittel zur Anwendung, dieselben entziehen den belichteten Körnern der Emulsion ihr Halogen und lassen das Silber als metallischen Niederschlag in der Platte zurück. Für beide Arten der Entwicklung bewahrheiten sich die vorstehenden Regeln.

Der Einfluss von Oxydations- und Reduktionsmitteln ist zu augenscheinlich, um die Thatsache übersehen zu können, dass der Bromdruck des belichteten Halogens für das latente Bild eine ebenso wesentliche Rolle spielt, wie für das einkopierte. Allerdings erscheint der Fall der latenten Bilder schon von vornherein wesentlich komplizierter als der der einkopierten. Das dunkle Zerfallsprodukt der einkopierten Bilder wird immer gesehen, sobald nur das Licht eine ausreichende Menge davon gebildet hat. Die feinen Unterschiede im Verhalten des belichteten und des unbelichteten Bromsilbers aber, welche das latente Bild ausmachen, treten bei der Entwicklung nur dann sicher zu Tage, wenn man schon bei der Herstellung des empfindlichen Präparates die Vorschriften erfüllt, welche eine mühevoll erworbene Erfahrung von Jahrzehnten als unerlässlich erkannt hat. Die Anwesenheit vieler Substanzen, die die Entstehung eines einkopierten Bildes nicht verhindern, ist vollkommen ausgeschlossen, wenn die Entwicklung einer normal exponierten photographischen Platte Erfolg haben soll. Selbst ein etwas zu bedeutender Überschuss von Körpern, welche die Empfindlichkeit erhöhen (z. B. zu viel Ammoniak bei der Digestion der Bromsilber-

[1]) Abney, Proc. Roy. Soc. **33**, 164—184 (1881).

emulsion, Silbernitrat im Bromsilbergelatineprozess) genügt oft, um am Resultat der nachherigen Entwicklung ebenso grosse Veränderungen hervorzubringen, wie sie eine kräftige Exposition herbeiführt. Und auch dann, wenn das Präparat nach Vorschrift hergestellt wurde, vermögen mechanische Einwirkungen, ja sogar langes Lagern im Dunkeln ebensolchen Schleier zu erzeugen, als ob die Platte schon vor ihrer Exposition im Lichte gelegen hätte.

§ 32. Von allen, welche die chemische Natur des latenten Bildes anerkennen und das einkopierte für die Fortsetzung des latenten halten, geht Carey Lea am weitesten, indem er geradezu das latente Bild lediglich für ein schwaches einkopiertes erklärt und zu beweisen sucht, dass das Silberhalogen dieser Bilder dieselbe Substanz enthalte wie die von ihm dargestellten sogenannten Photosalze[1]). Er hat verschiedene Versuche angestellt, um zu zeigen, dass dieselben Ursachen, welche latente und entwickelbare Bildeindrücke zur Folge haben (Erwärmung, Druck, Gegenwart schwacher Reduktionsmittel) schliesslich auch sichtbare Bildschwärzungen erzeugen. Auch soll das Licht, dessen Wirkungen nach Carey Lea[2]) ganz wohl durch andere Agentien herbeigeführt werden können, mitunter im stande sein, die Wirkung dieser Agentien derart fortzusetzen, dass Solarisation eintritt[3]).

Übrigens sind Carey Leas Photosalze nach dem Verfasser selbst Verbindungen von nicht streng definiertem Charakter „nach Art der Lacke[4])"; Vereinigungen von normalem Silbersalz und Kalisalz, die sich zwar durch eine gewisse Stabilität auszeichnen, aber in ihrer prozentischen Zusammensetzung sowie auch in ihrem physikalischen Verhalten

---

[1]) Americ. Journ. of science **33**, 347 (1887); **33**, 489 (1887).

[2]) Americ. Journ. of science **43**, 526 (1892).

[3]) Es wird nämlich gezeigt, dass die auf chemischem Wege dargestellten Photosalze durch anhaltende Belichtung die Eigentümlichkeit einbüssen, sich im Entwickler zu schwärzen. Diese Photosalze sind partiell reduziertes Silberhalogen, welches hernach mit Oxydationsmitteln (meist Salpetersäure, mitunter wird nur an der Luft geröstet) behandelt wird. Dadurch werden die Bedingungen zum Eintritte von Solarisationserscheinungen getroffen. Das Photojodür, welches eine derartige Behandlung mit Oxydationsmitteln nicht erfährt, weil es sonst in gewöhnliches gelbes Jodid übergehen würde, pflegt auch wirklich nur selten zu solarisieren.

Die Eigentümlichkeit des Natriumhypophosphits, unbelichtetes Bromsilber entwicklungsfähig zu machen und belichtetem Bromsilber einen Teil seiner Reduzierbarkeit zu nehmen, welche als ein Gegenstück zu diesen Versuchen angeführt wird, hält auch einen strengen Vergleich, mit dem Vermögen des Lichtes, Solarisation zu erzeugen, nicht aus.

[4]) Americ. Journ. of science **38**, 359 (1889).

unzählige Spielarten aufweisen. Unter solchen Umständen sagt das Wort „Identität der Bildsubstanzen“ weniger aus, als man wohl sonst darunter verstehen möchte.

§ 33. Es giebt Fälle, wo das einkopierte Bild allerdings die direkte Fortsetzung eines gar nicht oder kaum sichtbaren Bildes ist, unter solchen Umständen darf man wohl die Entwicklung als eine Bildverstärkung ansehen, bei der höchst wahrscheinlich das gebildete Photobromür die katalytische Substanz für den Reduktionsprozess abgiebt. Beispielsweise wird die Verstärkung schwach einkopierter Kopien auf Chlorsilberpapier mittels Hervorrufung als ein praktisches Verfahren empfohlen [1]). Ebenso können die photoelektrischen Bromsilberbilder (§ 6) durch Entwicklung verstärkt werden und es kommen dabei auch bisher noch unsichtbare Details zum Vorschein [2]).

Bei allen jenen Trockenverfahren aber, die ihrer hohen Empfindlichkeit halber zu Aufnahmen in der Camera geeignet sind, erscheint das einkopierte Bild nicht als eine direkte Fortsetzung des latenten. Eine Bromsilbergelatinplatte, die so stark belichtet wird, dass sich die ersten Spuren einer Dunkelfärbung zeigen, pflegt sich im Entwickler nicht mehr zu schwärzen, bei Kollodiontrockenplatten liegen die beiden Phasen des normalen latenten und des normalen einkopierten Bildes noch weiter getrennt auseinander.

§ 34. Erst die letzten Jahre haben durch Abneys und besonders durch Hurters und Driffields Untersuchungen einen besseren Einblick in die Art und Weise gebracht, auf welche die Schwärzung des entwickelten Bildes mit der Expositionszeit und mit der Dauer der Entwicklung zunimmt. Die allgemein üblichen Vorstellungen über den Einfluss, den der Entwickler auf den Charakter des Negativs übt, werden durch die neuen Resultate wesentlich berichtigt und damit müssen auch unsere Vorstellungen über den Einfluss des Lichtes auf die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilberkorns erheblich geändert werden.

---

[1]) Valenta, Photogr. Corr. **29**, 125 (1892).

[2]) Die Bedingungen, unter denen die Silberhalogene im ersten Abschnitte auf Photoströme untersucht wurden, sind für die Erzeugung entwickelbarer latenter Bilder nicht günstig. Unter solchen Umständen gelingt es nicht, kurze Expositionen durch nachherige Entwicklung sichtbar zu machen. Es wäre von hohem Werte, die photoelektrischen Erscheinungen unter Umständen kennen zu lernen, die etwa mit denen an einer normal belichteten Bromsilbergelatinplatte vergleichbar sind. Übrigens zeigen Versuche von Minchin (loc. cit.), dass die Reduzierbarkeit derartigen Bromsilbers schon durch sehr geringe elektrische Einflüsse verändert werde.

Der entscheidende Fortschritt wurde auf dem zuerst von Abney[1]) betretenen Wege ermöglicht, das Resultat der Entwicklung, die Bildschwärzung photometrisch zu messen, statt sie wie bisher nach Gutdünken zu schätzen. Zur Charakterisierung der Bildschwärzung kommen drei verschiedene Grössen in Anwendung:

Die Transparenz der Platte, d. i. der Bruchteil der auffallenden Lichtmenge, der die Platte durchdringt, die Opazität, d. i. der reziproke Wert der Transparenz und schliesslich der nat. Logarithmus der Opazität, den Hurter und Driffield als Dichte der Platte bezeichnen. Bestände das entwickelte und fixierte Negativ aus lauter gleichen Silberkörnern, so würde die Dichte der Zahl dieser Körner proportional sein.

Wie die Verfasser[2]) experimentell zeigen, kann die Dichte auch als ein Mass der Silbermenge pro Flächeneinheit angesehen werden.

Will man die Lichtwirkung auf die Platte beurteilen, so ist von der Dichte des Negativs die Dichte des Schleiers (d. h. die Dichte einer vollkommen unbelichteten Platte, die zugleich mit der belichteten entwickelt wird) in Abzug zu bringen.

Abneys[3]) Messungen lehren bereits den Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Bildschwärzung innerhalb weiter Grenzen kennen; Hurters- und Driffields Messungen[4]) bringen nur im Bereiche der stärksten Bildschwärzungen eine nennenswerte Korrektur. Eine empirische Formel, mit der Abney seine Resultate zusammenfasst, wird von den beiden Autoren durch eine andere ersetzt, welche im Bereiche der stärksten Expositionen bessere Dienste leistet und die auch durch gewisse Annahmen begründet wird. Indess sind diese Voraussetzungen selbst nur als eine rohe[5]) Annäherung an die thatsächlichen Verhältnisse zu be-

[1]) Phil. Mag. **48**, 161 (1874). — Phot. News **49**, 137. 175 (1887), resp. Eders Jahrb. (1888). — Repp, Brit. Ass. (1889), 4937.

[2]) Journ. of Chem. Soc. of Industr. **10**, 20—25 (1891).

[3]) Phot. News (1889), 219.

[4]) Journ. of Chem. Soc. of Industr. **9**, 455—468 (1890).

[5]) Es wird angenommen, dass das Licht, welches zur Verwandlung des Bromsilbers in den entwicklungsfähigen Zustand verwendet werde, stets gleich sei den Differenzen zwischen den Lichtmengen, welche von der gesamten Bromsilberschicht absorbiert werden, und jenen Lichtmengen, welche von den bereits entwicklungsfähigen Körnern absorbiert werden. Dabei wird die Lichtmenge, welche die bereits entwicklungsfähigen Körner absorbieren, genau so aus der Kornzahl berechnet, wie die Lichtmenge, die von einer photographischen Platte mit gleicher Kornzahl verschluckt wird. Es wird also im Stillen die Fiktion gemacht, dass alle bereits entwicklungsfähigen Teilchen vor den noch nicht entwicklungsfähigen Teilchen lägen und dass die Energie des absorbierten Lichtes erst nur in der vordersten Lamelle der Platte zur Verwendung käme, dann nur in der zweiten u. s. w.

betrachten. Ich will im folgenden auf diese theoretischen Überlegungen ausführlicher eingehen, weil es mir wichtigt scheint, die Vorstellungen über die Vorgänge bei der Belichtung und bei der Entwicklung des Korns den Thatsachen möglichst gut anzupassen.

Elder[1]) hat versucht zu zeigen, dass man durch mancherlei andere Hypothesen ebenfalls zu Formeln gelangen könne, die dem Charakter der Erscheinungen bis zu gewissem Grade gerecht werden. Doch charakterisiert sich gerade die Theorie von Hurter und Driffield durch eine besondere Annahme, die als Ausdruck einer wichtigen Erkenntnis anzusehen ist.

Es wird zwischen entwicklungsfähigen und nicht entwicklungsfähigen Teilchen unterschieden; um ein Teilchen entwicklungsfähig zu machen, soll es eines gewissen Expositionsminimums bedürfen. Die Zahl der entwicklungsfähigen Körner einer Platte ist also schon mit der Exposition gegeben, und wenn man die Platte bis zu Ende entwickelt, so muss sie stets dieselbe Zahl von reduzierten Körnern (der Schleier ist natürlich in Abzug zu bringen) enthalten[2]). Nur, wenn die Reduktion von normal belichteten Körnern auf andere benachbarte, die gar nicht oder nicht ausreihend belichtet wurden, übergreift, wird die Reduktion in einem noch reicheren Ausmasse stattfinden. Ein solches Übergreifen scheint nur bei sehr starken Expositionen vorzukommen, bei denen sich nach Ebert mitunter grössere zusammenhängende Komplexe von Körnern in der entwickelten Platte vorfinden. Die Gradation der Platten, d. h. das Verhältnis der Dichten in den einzelnen Teilen, ist also schon von vornherein gegeben — allerdings können die Absolutwerte der Dichten je nach der Behandlung variieren, da die Deckkraft des Korns von der Entwicklung abhängt.

Ein derartiges Verhalten wird durch die Versuche der beiden Autoren bestätigt und zwar in einem Umfange, den niemand vorhersehen konnte. Man kann nämlich die Entwicklung schon in einem früheren Statium abbrechen, in dem noch nicht zwei Drittel des entwicklungsfähigen Silbers zur Reduktion gelangt sind, und doch wird

[1]) Eders Jahrb. (1894), 23—36.

[2]) Es stimmt dies mit Erfahrungen, die man im Laufe der Zeit in der Entwicklungstechnik gemacht hat. Die letzten Jahre haben uns eine ausserordentlich grosse Zahl neuer Entwickler beschert, denen alle möglichen Vorzüge nachgerühmt werden, doch wenn es sich darum handelt, aus einer stark unterexponierten Platte möglichst viele Details herauszubringen, dann leisten alle so ziemlich dasselbe und keiner leistet erheblich mehr, als der alte langsam arbeitende Oxalatentwickler von Eder.

das Verhältnis der Dichten bereits genau so gefunden wie bei gänzlicher Entwicklung. Die Thatsache wird an verschiedenen Platten und mit verschiedenen Entwicklern konstatiert; nur beim Eikonogen wird eine merkliche Änderung im Verhältnisse der Dichten bei abgekürzter Entwicklung wahrgenommen. (Im allgemeinen wird das Resultat einer Entwicklung von 4 mit dem einer Entwicklung von 12 Minuten verglichen.)

Die Verfasser untersuchen nun, in welcher Weise die Dichte der Platte mit der Entwicklungsdauer fortschreitet, und finden dafür (annähernd) das Gesetz $D_t = D(1 - a^t)$, wo D die Dichte der voll entwickelten Platte, D_t die Dichte nach einer Entwicklungsdauer t und a eine Konstante bedeuten. Das Ergebnis wird begründet:

„Die Formel basiert auf der Vorstellung, dass die Zahl der Bromsilberteilchen, welche vom Lichte angegriffen wird, auf der Vorderfläche der Teilchen am grössten ist und für jede folgende Schicht, zu der man gelangt, in geometrischer Progression abnimmt".

Offenbar wird indes durch die Art der Verteilung der entwicklungsfähigen Körner innerhalb der exponierten Schicht noch nicht die Reihenfolge entschieden, in der diese Körner zur Entwicklung gelangen. Die Verfasser machen also stillschweigend eine weitere Annahme, nach der die stärker belichteten Körner der normal exponierten Platte früher zur Entwicklung kommen als die weniger belichteten, sie begeben sich durch diese Annahme in einen Widerspruch mit ihrem eigenen Satze, der die gegenseitige Unabhängigkeit von Gradation und Entwicklungsdauer feststellt. Würden jene Bromsilberkörner, die einer schwächeren Lichtintensität ausgesetzt waren, im Entwickler verhältnissmässig später angegriffen als die stark belichteten, dann müssten die stark belichteten Felder einer Versuchsplatte verhältnissmässig früher zur Entwicklung gelangen als die schwach belichteten. Die Versuche, welche die Konstanz der Gradation im Zeitintervall zwischen 4 und 12 Minuten ergeben haben, schliessen es aber aus, dass nach einer etwa 4 Minuten währenden Entwicklung etwa noch eine sehr erhebliche Zahl von Körnern vorhanden sei, die wegen einer relativ geringen Exposition erst später zur Entwicklung gelangen werden. Unterschiede in der spezifischen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Körner und in beschränktem Masse auch ein Übergreifen der Reduktion von entwickelten Körnern auf solche, welche nicht das erforderliche Expositionsminimum erhalten haben, — das werden die Ursachen der Dichtezunahme in der späteren Phase der Entwicklung sein.

Gerade weil das Bild sich in allen Teilen im selben Verhältnisse kräftigt, gleichgültig, ob die einzelnen Körner nur das zur korrekten Exposition erforderliche Minimum oder eine hundertfach grössere Lichtmenge erhalten haben, gerade aus diesem Grunde kann man sich die Aufgabe stellen, die Bilddichte in allen Teilen eines Negatives als eine Funktion der Exposition darzustellen, deren Charakter von der Art der Entwicklung unabhängig ist. Die Entwicklung beeinflusst nur die Absolutwerte, nicht aber die Relativzahlen für die Dichten.

Hingegen besteht ein Einfluss der Schichtdicke auf den Charakter des Bildes. Die Lichtstärke ist in der Vorderfläche der Schicht am grössten und nimmt mit gleichmässig wachsendem Abstande der Teilchen von der Vorderfläche in geometrischer Progession ab. Aus diesem Grunde erlangen die vordersten Teilchen zuerst ihre Entwicklungsfähigkeit und schreitet das Bild mit der Zeit nach abwärts weiter. Je dünner die Schichtdicke, desto früher wird natürlich die Zunahme der photographischen Dichte behindert werden. Die sehr instruktiven Versuche, die Hurter und Driffield in dieser Hinsicht anstellen, sind mit ihrer Formel im Einklange.

§ 35. Doch halte ich es nicht für möglich, Berechnungen auf sicherer Basis auszuführen, ehe man genau anzugeben vermag, wie die Bildbildung in einer unendlich dünnen Platte mit der Exposition fortschreiten würde. Die bisher an den Platten des Handels ausgeführten Messungen über die Zunahme der Dichte mit der Exposition lassen das Verhalten einer Schicht von solcher Dünne, dass sämtliche Körner ungefähr gleiche Expositionen erfahren, nur in groben Umrissen voraussehen. Wir denken uns die Platte unter einer Schablone derart belichtet, dass die Schicht eine fortlaufende Reihe von Feldern aufweist, in denen die Exposition stufenweise ansteigt, so zwar dass die schwächste Exposition nicht ausreicht, einen merklichen Lichteindruck hervorzubringen und dass die stärkste bereits in den Bereich der Solarisation fällt, in dem der entwickelbare Lichteindruck wieder zu verschwinden beginnt. Eine solche Platte wird voraussichtlich nur in jenen Feldern, die knapp das Expositionsminimum erhalten haben, eine Gradation aufweisen; in der ganzen weiteren Ausdehnung wird sie nach der Entwicklung gleichmässig reduziert erscheinen bis zu jenen verhältnismässig enormen Expositionen hin, die schon Solarisation zur Folge haben. Eingehende Messungen an sehr dünnen Platten wären von grösstem Werte für die Theorie der Vorgänge bei der Exposition, denn das Gesetz der Bildbildung an einer unendlich dünnen Platte

von einheitlichem Korn ist auch das Gesetz der Bildbildung für das einzelne Korn[1]).

Das Mikroskop würde das geeignete Hilfsmittel zur Beurteilung so geringer photographischer Dichten abgeben, dasselbe enthebt auch von der Schwierigkeit, die Schichten überall in gleichmässiger Dicke herzustellen, da es auch an dicken Platten gestattet, die Kornzahlen bis in eine geringe, stets gleich zu wählende Tiefe zu ermitteln.

Nach Angaben von Ebert[2]), der verschiedene Bromsilbergelatinplatten mit wechselnden Lichtintensitäten (der Flamme einer Amylacetatlampe entstammend) belichtete, ergab bereits eine Strahlungsenergie von einem Erg per cm² (etwa 0·066 $M^{-2}KS$) eine merkbare Veränderung, wenn man die entwickelte und fixierte Platte unter dem Mikroskop untersuchte. Die geringste Exposition, bei der Hurter und Driffield noch eine Dichtebestimmung vornahmen, war 0·625 $M^{-2}KS$ an einer langsam arbeitenden Platte (Manchester slow). Bei dieser Exposition ergiebt sich bereits der Grössenordnung nach Übereinstimmung

[1]) Wenn eine Platte lauter Körner von absolut gleicher Beschaffenheit hätte und wenn ausserdem die Lichtmenge, welche auf die einzelnen Teilchen entfällt, mit wachsendem Abstande von der Oberfläche in geometrischer Reihe abnähme, würde man eine sehr einfache Formel für die Art und Weise erhalten, auf welche die Dichte der Platte mit fortschreitender Expositionszeit zunehmen müsste. Nach Hurter und Driffield wird die Dichte einer entwickelten und fixierten Platte im Bereiche der korrekten Exposition durch die einfache Formel $D = \gamma(\log It - C)$ dargestellt. Hier bedeutet γ eine von der Entwicklung abhängige Konstante, It das Produkt der Lichtintensität und Expositionszeit, C ist eine Konstante, die die Empfindlichkeit der Platte charakterisiert, eine Gesamtexposition $It = e^C$ würde jenen Expositionsbedarf angeben, bei dem die Bildbildung eben beginnt. (Thatsächlich erhält man schon an schwächer exponierten Platten sehr dünne Bilder; einerseits ist nämlich die Bedingung gleicher Beschaffenheit aller Körner nicht erfüllt, andererseits macht sich bei den Beobachtungen im Intervall der korrekten Exposition bereits der Einfluss der Schichtdicke auf die Gradation geltend.) Obige von den Verfassern als erste Näherung mitgeteilte Formel für D liesse sich in folgender Weise begründen. Zufolge des angenommenen Absorptionsgesetzes für das in die Schicht eindringende Licht, werden sämtliche Teile im Abstande y von der Vorderfläche eine Exposition $It.e^{-ky}$ erfahren, wenn It die Exposition der Vorderfläche ist. Durch diese Exposition geraten alle Körner in den entwicklungsfähigen Zustand, die zwischen der Vorderfläche und jener Fläche liegen, die durch die Gleichung $e^C = It.e^{-ky}$ bestimmt ist; d. h.: es wird eine Schicht von der Mächtigkeit $y = \frac{1}{k} \log_{nat}(It - C)$ entwicklungsfähig.

Die Dichte der voll entwickelten Platte wird sonach $D = \frac{d}{k} \log_{nat}(It - C)$ sein, wenn d die Dichte einer Platte von der Mächtigkeit 1 bezeichnet, deren sämtliche Körner zu Silber reduziert werden.

[2]) Eders Jahrb. (1894), 14—17.

zwischen der beobachteten Plattendichte und dem Dichtenwerte, den die Verfasser aus ihrer allgemeinen (für beliebige Expositionen geltenden) Formel berechneten. Noch bei $8192\,M^{-2}\,K\,S$ gehorchte die Platte der Formel; bei $32000\,M^{-2}\,K\,S$ werden die ersten Spuren der Solarisation durch eine geringe Abnahme der Dichte merklich.

Die beiden Werte 0·066 und 0.625 mögen also vielleicht den Spielraum bezeichnen, innerhalb dessen eine unendlich dünne Lamelle eine Gradation aufweisen würde, und bei $8192\,M^{-2}\,K\,S$ wäre etwa der Eintritt der Solarisation zu erwarten.

Es offenbart sich hier ein sehr merkwürdiger Unterschied zwischen dem stetigen Verlaufe, den sonst die Zersetzung der Silberhalogene nimmt und den anscheinend streng geschiedenen Phasen, welche das Korn in seiner Entwicklungsfähigkeit durchmacht.

§ 36. Man pflegt an diesem merkwürdigen Kontraste vorbeizusehen, wenn die chemische Natur des latenten Bildes erörtert wird, und doch verdient er sorgfältige Beachtung.

Im ersten Stadium der Belichtung, in dem das Korn seine Entwicklungsfähigkeit erhält, vollzieht sich eine ununterbrochen fortschreitende Veränderung, die jedenfalls mit einer Bromabgabe zusammenhängt, davon zeugt unsere ganze Erfahrung über die beschleunigende Wirkung chemischer Sensitatoren und über die verzögernde von KBr etc. Versuche von Lumière[1]) und die mannigfachen Erfahrungen über die Vorteile einer Vorbelichtung, welche den Expositionsbedarf in der Camera verringert, zeigen, dass diese Veränderung bei guten Platten nicht wieder zurückgeht. Hat das Bromsilber eine gewisse Exposition erfahren, so erweist es sich entwicklungsfähig. Mit dem Worte „Induktion" hellt man den Vorgang in der ersten Phase der Belichtung natürlich nicht auf, das Wort mag uns nur daran erinnern, dass auch andere lichtempfindliche Präparate ähnliche Eigentümlichkeiten zeigen.

Das auf den ersten Blick so befremdliche Verhalten des bereits induzierten Bromsilberkorns ist vom Standpunkt der Hypothese, nach welcher das im Lichte gebildete Photobromür bei der Entwicklung katalytisch wirkt, keineswegs unverständlich. Die Bildung der Kontaktsubstanz wird an der Oberfläche des Korns, an der direkte Bromabgabe an den Sensitator möglich ist, am ehesten erfolgen. Insoweit der Bromdruck des Innern sich nach aussen hin ausgleicht, wird die Bildung bei weiterer Belichtung von der Oberfläche aus weiter schreiten.

[1]) Moniteur de la Phot. (1887) 27.

Wenn einmal das ganze Korn an der Lichtseite mit Kontaktsubstanz überzogen ist, wird die Entwicklungsfähigkeit durch solche fortgesetzte Belichtung nicht mehr wesentlich erhöht werden.

Man könnte den gesteigerten Bromdruck im Innern des Korns, wo der Zerfall gehindert ist, als direkte und alleinige Ursache der Solarisation des latenten Bildes ansehen, indem man annimmt, dass das unverwandelte Bromsilber dadurch seine Entwicklungsfähigkeit einbüsse. Indess würde eine solche Annahme nicht ausreichen, wenn man den Verlauf der Bildbildung bei der physikalischen Entwicklung der Platte erklären wollte, für die die Empfindlichkeitskurve ganz ähnlich ist wie für die chemische Entwicklung. Eine Drucksteigerung des freien Broms ist aber auch in den bereits verwandelten Oberflächenpartien selbst denkbar und kann ganz wohl statthaben, selbst wenn der Sensitator fort und fort Brom aufnimmt; so kann es zu einem Oxydationsvorgang an den am weitesten reduzierten Stellen kommen, welche der Sitz des latenten Bildes sind. Der Vorgang, wie er hier beschrieben wird, wäre dem partiellen Solarisationsvorgange an lichtempfindlichen Elektroden vergleichbar, denen nicht hinreichend Gelegenheit geboten ist, ihr Brom wieder abzugeben (§ 11).

Indem man die Bromabgabe durch Sensitatoren erleichtert, vermindert man die Neigung der lichtempfindlichen Präparate zu derartiger Solarisation. Wie nicht anders zu erwarten, ist die Intensität, mit der man belichtet, keineswegs gleichgültig: je intensiver das Licht, bei desto geringerer Exposition macht sich der schädliche Bromdruck geltend, und desto leichter tritt Solarisation ein. Wie enorm der Einfluss der Lichtintensität in dieser Hinsicht ist, zeigen Versuche von Just[1]), bei denen die Lichtintensität (teils Lampen, teils diffuses Tages- und Sonnenlicht) innerhalb der Grenzen 1 und 1000 variierte.

Ebenso können in der Phase der normalen Exposition Unterschiede in der erzielten Bildschwärzung wahrgenommen werden, wenn Platten zwar mit gleichbleibenden Lichtmengen, aber mit sehr verschiedenen Lichtstärken belichtet werden. Abney[2]) hat Bromsilbergelatinplatten mit stets gleichbleibenden Expositionen von etwa $16\,M^{-2}K\,S$ mit Intensitäten belichtet, die innerhalb eines Intervalles von etwa $27\,M^{-2}K$ und dem $^1/_{144}$-fachen Betrage dieser Intensität wechselten. Die Lichteffekte auf der Platte nahmen mit der Intensität bedeutend ab, so dass die Wirkung bei der geringsten Lichtintensität nur 0·23 von der Wirkung bei der grössten

[1]) Eders Jahrb. (1889), 50.

[2]) Proc. Roy. Soc. Lond. **54**, 143—147 (1893).

Intensität war. — Auch den Astronomen[1]) ist eine derartige Abweichung bekannt: eine $2\,^1/_2$ fache Exposition sollte einen Stern um eine Grössenklasse heller erscheinen lassen, man gewinnt aber dadurch nur eine halbe Grössenklasse. Vermutlich ist die Kleinheit des inneren Bromdruckes von schwach belichtetem Silberhalogen, welche sich bei den Versuchen des ersten Abschnittes durch eine Herabsetzung des Gleichgewichtspotentials v äussert, auch die Ursache der vorliegenden Erscheinung. Je näher das Gleichgewichtspotential v des Silberhalogens dem Potential V des Sensitators liegt, je geringer also ceteris paribus der vom Lichte erzielte Bromdruck ist, desto mehr wird jede Änderung des v Wertes und hiermit auch der Gleichgewichtskonstante der Reaktion die photochemische Umsetzung beeinflussen, so dass diese nicht mehr der Lichtstärke proportional erfolgt[2]).

§ 37. Die hier entwickelten Anschauungen über den Sitz der Kontaktsubstanz sind in manchen wesentlichen Punkten von Kogelmann[3]) vertreten worden und zwar auf Grund sehr merkwürdiger und kühner Versuche, welche einen neuen Weg zur Erforschung photographischer Probleme eröffnen. Die Thatsache, dass Silberhalogene durch lange fortgesetzte Belichtung teilweise in Fixiernatron unlöslich werden und dass sichtbare Reste zurückbleiben können, ist lange bekannt. (Auch die photoelektrischen Bilder haben diese Eigentümlichkeit gezeigt.) Ebenso hat man an Jodkollodionplatten, die nach der Belichtung durch Baden in Fixiernatron scheinbar von allem Jodsilber befreit wurden, trotzdem noch physikalische Bilder erhalten.

Kogelmann untersucht die Entwicklungsfähigkeit von Bromsilbergelatinplatten, die nach passender Belichtung lange Zeit in Natriumsulfit oder Fixiernatron gebadet und hierauf sorgfältig gewaschen worden sind. Die Belichtung der Platte erfolgt in der Art, dass sie auf sechs angrenzenden Feldern in geometrischer Progression ansteigende Expositionen erfährt, so zwar, dass die Exposition in drei Feldern als unter dem Maximum der Lichtwirkung (d. h. Schwärzung) liegend zu betrachten ist, während die Exposition der drei anderen Felder bereits Solarisation

---

[1]) Scheiner, Astronomische Nachrichten **128**, 113—122 (1891).

[2]) Abney hat bei Gelegenheit der besprochenen Versuche konstatiert, dass eine Exposition von 1·176 Sekunden Dauer an Bromsilberpapier nur mehr die halbe Wirkung hervorbrachte, wenn man die Expositionszeit in eine Reihe von Einzelexpositionen, jede zu $^1/_{20000}$-Sekunde aufgeteilt wurde. Dieser allerdings viel geringfügigere Effekt ist noch einer Erklärung bedürftig.

[3]) Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes. Graz (1894).

hervorrufen muss. Auch, wenn die Platte so lange im Natriumsulfit gelegen hat, dass man längst alles unveränderte Bromsilber als gelöst annehmen muss, giebt sie dennoch im physikalischen Entwickler ein Bild. Dieses Bild, bestehend aus Silber, das in die Schicht eingelagert ist, verrät eine ganz ähnliche Empfindlichkeitskurve wie eine Platte, die nach längerer Belichtung unmittelbar in Hydrochinon entwickelt wird. Kogelmann nimmt an, jene Zerfallsprodukte, die sonst im Kontakt mit Bromsilber das entwicklungsfähige Bild liefern, gingen im Natriumsulfit nicht in Lösung und versucht nun den Nachweis, dass die unlöslichen Bildreste im stande seien, unbelichtetes Bromsilber entwicklungsfähig zu machen: Durch Baden in Silbernitrat und in Bromkalium wird der belichteten und nach der Belichtung mit Natriumsulfit extrahierten Platte unter Lichtabschluss Bromsilber inkorporiert; die im Dunkeln entwickelte Platte liefert wieder das erwartete Bild mit steigender Schwärzung in den normal belichteten und mit abnehmender Schwärzung in den solarisierten Feldern.

Bei einem weiteren Versuche wird die belichtete und extrahierte Platte zunächst mit Bromdämpfen geräuchert, um die unsichtbaren Reste des latenten Bildes in gewöhnliches Bromsilber überzuführen, wonach reichliche Belichtung und Behandlung der Platte mit Rhodinal folgt. Diese Manipulationen sollen die Substanzen des Bildrestes in metallisches Silber verwandeln. Das unsichtbare Silberskelett des Bildes zieht wieder das Silber des physikalischen Entwicklers an und ein Bild wird sichtbar. Diesmal fehlt aber das Solarisationsphänomen. Die Schwärzung wächst von den schwächer belichteten Feldern stufenweise zu den stärker belichteten an. Da auf diesem Wege auch an der mit Brom geräucherten Gelatinplatte eine Entwicklung möglich war, wird die Annahme zurückgewiesen, das Bild bestehe lediglich aus mit Brom veränderter Gelatine. Wie die mit der Exposition in regelmässiger Weise zunehmende Schwärzung beweist, muss während der Belichtung die Menge der unlöslichen (oder doch schwer löslichen) Produkte fortwährend zugenommen haben.

Nach Kogelmann bildet sich in der Phase der normalen[1]) Exposition eine Substanz, der im höchsten Masse die Fähigkeit eigen ist, das Silber des physikalischen Entwicklers anzuziehen oder in Berührung mit Bromsilber die Reduktion des letzteren durch den chemischen

[1]) Ich pflege von normalen Bildern und Belichtungen im Gegensatze zu den solarisierten zu sprechen und schlage vor, die Periode der normalen Exposition (der das Induktionsstadium vorhergeht), in eine Periode der Unterposition der korrekten (nicht der normalen) und der Überexposition zu teilen.

Entwickler einzuleiten. Im weiteren Verlauf der Entwicklung soll diese Substanz durch fortschreitende Bromabgabe in eine zweite übergehen, der dieses katalytische Vermögen nicht mehr zukommt.

Weitere Versuche sollen nun über den Sitz dieser Substanzen Aufschluss bringen. Die belichtete Bromsilberplatte wird in Ferribromid gebadet, welches das verlorene Brom wieder ersetzen soll. Eine solche Platte liefert im chemischen Entwickler ein kräftiges, im physikalischen Entwickler ein äusserst dünnes Bild; die Schwärzung tritt vor allem im ursprünglich solarisierten Teile der Platte und zwar in mit der Belichtung steigendem Masse auf. Kogelmann schliesst, die Substanz des latenten Bildes habe auf der Oberfläche des Korns gesessen und sei darum durch Bromaufnahme zurückverwandelt worden, die Substanz des solarisierten Bildes habe sich dagegen grösstenteils im Innern des Korns befunden und sei darum intakt geblieben.

Jedenfalls spricht dieser Versuch nicht gegen die der Kogelmannschen entgegengesetzten Annahme, dass die Solarisation des latenten Bildes durch erhöhten Bromdruck zu stande komme. Die Bedenken, welche der Meinung entgegenstehen, das solarisierte Bild sei lediglich ein stärker reduziertes latentes, ergeben sich unschwer aus allem, was über die Umstände gesagt wurde, welche die Solarisierung des latenten Bildes zu fördern oder zu hemmen geeignet sind. Das Verhalten der belichteten und hernach extrahierten Platten kann mein Bedenken nur steigern, dieselben können nämlich ohne Schaden für eine spätere Entwicklung dem Lichte ausgesetzt werden. Es ist nicht einzusehen, warum die Bildreste der normalen latenten Bilder unter solchen Umständen nicht solarisieren sollten, wenn die Solarisation in einer weiter vorgeschrittenen Zersetzung besteht. Hingegen werden Oxydationen an den ungelösten Bildresten nicht so leicht eintreten, da mit der Entfernung des noch unveränderten Bromsilbers durch die Extraktion auch die Ursache des hohen Bromdruckes beseitigt ist.

Es sei noch das etwas abweichende Verhalten der unsichtbaren Bildreste erwähnt, die nach einer Extraktion der belichteten Platte mit unterschwefligsaurem Natron zurückbleiben. Die Entwicklung liefert zwar ein Maximum der Schwärzung ungefähr an jener Stelle, wo es bei direkter Entwicklung der Platte erscheinen würde, die Kurve der photographischen Dichte fällt aber nicht mit wachsender Solarisation ununterbrochen ab. Kogelmann schliesst, die Substanz des solarisierten latenten Bildes erhalte durch Behandlung mit Fixiernatron eine beschränkte Entwiklungsfähigkeit[1]).

[1]) Der inmitten emsigen Schaffens dahingeraffte Verfasser der nicht sehr

§ 38. Bei den einkopierten Bildern kommt für die Kraft der Schattentöne vor allem die Färbung des gebildeten Photosalzes neben der Menge desselben in Betracht. Für die Bildkontraste, welche durch die katalytische Wirkung bei der Reduktion im Entwickler zu stande kommen, sind einerseits das spezifische Vermögen der betreffenden Kontaktsubstanz und andererseits die Neigung zu spontaner Zersetzung im Entwickler (Schleierbildung) massgebende Umstände. Es braucht also nicht zu überraschen, dass die Empfindlichkeit der Silberhalogene im Kopierprozess nicht mit ihrer Empfindlichkeit für chemische Entwicklung parallel läuft.

Das Chlorsilber, welches im Kopierverfahren am empfindlichsten erscheint (wohl vor allem wegen der tiefdunkeln Farbe des Chlorürs) wird beim chemischen Entwicklungsverfahren bei weitem vom Bromsilber und meist sogar vom Jodsilber übertroffen. Der Verwendung des Chlorsilbers zu rasch arbeitenden Trockenplatten steht in erster Linie die grosse Neigung desselben zu spontaner Zersetzung entgegen. Aus diesem Grunde unterlässt man bei Chlorsilberemulsionen jene Behandlung, die beim Bromsilber zur Erzeugung hochempfindlicher Momentplatten führt, auch wählt man schwächere Entwickler; so lässt sich das katalytische Vermögen des Photochlorürs nicht direkt mit dem des Photobromürs vergleichen. Die Solarisationen sind bei Chlorsilberplatten nicht zu fürchten, vielleicht darf man die latenten Bilder der Edwardsplatte mit gutem Rechte als äusserst schwache einkopierte Bilder bezeichnen.

Bei Bromsilber besteht für gute Gelatinplatten ein weiter Spielraum zwischen dem Expositionsbedarf, der zur Erzeugung der ersten Bildspuren nötig ist, und jener Exposition, die das Maximum der Schwärzung aufweist. Nun pflegt der äussere Bromdruck ziemlich hoch zu sein, da die Emulsion in den allermeisten Fällen, um Schleier zu vermeiden, einen kleinen Überschuss von Bromkali enthält. Die geringe Neigung zur Solarisation ist bei diesem Umstande nur wegen des sehr hohen inneren Bromdruckes erklärlich, der dem belichteten Bromsilber eigen ist.

Im Gegensatze steht das Jodsilber mit seinem niederen Joddrucke, das bekanntlich in den Kollodiontrockenplatten nur unter Zusatz von

---

leicht zugänglichen Schrift, aus welcher im obigen mehrere Versuche citiert wurden, hat schon bei früherer Gelegenheit (Vogel, Photogr. Mitt. 31 (1894)) auf das merkwürdige Vermögen des Unterschwefligsäureions hingewiesen, solarisiertes Bromsilber entwickelbar zu machen. Ihm sind auf dem Wege Landschaftsaufnahmen gelungen, welche gleichzeitig mit den Schattenpartien des Vordergrundes die Scheibe der hochstehenden Sonne zeigen.

Präservativen praktische Verwendung finden kann. Nur im nassen Verfahren, wo Silbernitrat als Sensitator dient, sind für die Jodsilberplatten Solarisationen weniger zu besorgen. Sie treten aber wieder leicht auf, wenn die Silberlösung reich an organischen Stoffen ist, welche die Silberionen binden.

Von grosser praktischer Bedeutung sind die Mischungen der Silberhalogene, dieselben haben vielfach vorteilhaftere Eigenschaften als die reinen Salze. Man pflegt Doppelverbindungen wie Ag_2BrJ anzunehmen, die sich denn auch wirklich durch Zusammenschmelzen herstellen lassen und denen man andere Lichtempfindlichkeit zuschreibt. Das mag richtig sein, doch wären auch an einem innigen Gemisch zweier Silberhalogene Wechselwirkungen zwischen den sich berührenden Teilchen denkbar. Speziell bei hohen Drucken des äusseren Oxydationsmittels könnte es sich ereignen, dass das Jodsilber solarisiert, indem es dem Bromsilber Brom entzieht[1]).

§ 39. Das Jodsilber kommt für sich allein bei Gelatinemulsionen wohl kaum in Betracht, seine schwere Reduzierbarkeit dürfte ein Grund

[1]) Ich wurde auf diese selbstverständlich recht unsichere Vermutung durch den Anblick gewisser spektraler Empfindlichkeitskurven in Abneys Abhandlung (Proc. Roy. Soc. **33**, 164—184. 1881) und in der späteren Abhandlung (Abney, Proc. Roy. Soc. **40**, 251—254. 1887) gebracht, welche für trockenes Bromjodsilber (auf Papier oder in Emulsion) ein Empfindlichkeitsmaximum zwischen F und G ergeben, das im Vergleich zum Empfindlichkeitsmaximum des reinen Bromsilbers gegen die Region der weniger brechbaren Strahlen verschoben ist. Dazu macht Abney ausdrücklich die Bemerkung, das Bild scheine dem Bromsilber anzugehören, da es bei physikalischer Entwicklung viel deutlicher hervortrete als bei chemischer. Der obige Erklärungsversuch erinnert an die Art, wie Arrhenius die Wirkung der Farbensensitatoren im photographischen Prozesse auffasst. Arrhenius macht aufmerksam, dass die verwendeten Farbstoffe an sich lichtempfindlich seien. Sie sollen ebenso wie die Silberhalogene im Lichte temporär dissociiert sein und in dem Zustande mit ihnen reagieren. (Eine teilweise ähnliche Hypothese, nach der der gebleichte Farbstoff auf die Silberhalogene einwirken würde, stammt von Abney (Brit. Journ. of Phot. 196 und 214. (1888)). — Übrigens muss bei der Farbensensitierung noch eine andere merkwürdige Erscheinung im Spiele sein: die vorgeschlagenen Erklärungsversuche versagen, wenn es sich um die oft ausserordentlich grosse sensitierende Wirkung der Farbstoffe auf lichtempfindliche Elektroden handelt. Eine Reaktion zwischen Farbstoff und Silberhalogen könnte sich allerdings auch auf photoelektrischem Wege vollziehen und so eine Vergrösserung der Konstanten v und $\frac{1}{b}$ und hiermit von i herbeiführen, doch wie ist dann die sensitierende Wirkung auf Schwefelsilberelektroden zu verstehen, die aus bereits citierten Versuchen von Rigollot hervorgeht? Schwefelsilberelektroden geben Ströme von entgegengesetztem Vorzeichen.

für die geringe Empfindlichkeit gegen chemische Entwickler sein. Dagegen steht das Jodsilber im Kollodiumverfahren obenan, wenn physikalische Entwicklung in Frage kommt, in zweiter Linie steht Bromsilber und dann erst das Chlorsilber.

Bei der physikalischen Entwicklung wird die Anlagerung von Silber oder von Quecksilbertröpfchen durch Adhäsionskräfte veranlasst (physikalische Entwicklung ist auch mit Quecksilbersalzlösungen möglich, die mit einem Reduktionsmittel versetzt werden (C. Lea)). Ich nehme an, dass die Oberflächenarbeit bei Bildung eines kleinen Quecksilbertröpfchens oder eines Silberkrystalls auf passend belichtetem Halogen kleiner sei als auf unbelichtetem, und dass weiter dieser Unterschied in der Oberflächenenergie bei Jodsilber grösser sei als bei Bromsilber und bei Bromsilber grösser als bei Chlorsilber[1]).

Es giebt eine Klasse anscheinend ganz fremdartiger Phänomene, bei denen auch die Oberflächenenergien ausschlaggebend sind und wo wir wieder genau auf dieselbe Reihenfolge stossen. Die Bildung eines Quecksilbertröpfchens ist in einer Jodsalzlösung mit geringerer Oberflächenarbeit verbunden als in einer Bromsalzlösung, und in einer Bromsalzlösung ist sie leichter als in einer Chlorsalzlösung. Erteilen wir weiter den Quecksilbertröpfchen, nachdem sie in den drei Lösungen stabile Oberflächenzustände angenommen haben, Polarisierungen, so dass jedes derselben sein Potential um einen gleichen Betrag ändert, so werden wir an ihnen Änderungen der Oberflächenenergien wahrnehmen, die, auf den Quadratcentimeter berechnet, sich wieder in dieselbe Reihenfolge einordnen. Polarisierungen, welche den chemischen Zustand der Oberfläche verändern, hätten also ähnliche Wirkungen wie das Licht.

Ist verminderte Oberflächenarbeit die Ursache des katalytischen Vermögens der Bildsubstanz bei physikalischer Entwicklung, dann wird sie auch bei der chemischen Entwicklung wirksam sein, obgleich andere Umstände die Reihenfoige der Empfindlichkeiten verändern. Die grössere Empfindlichkeit des Bromsilbers würde (abgesehen von den Besonderheiten der für die Platte verwendeten Modifikation vor allem auf der grösseren Leichtigkeit beruhen, mit der diese Substanz zersetzt wird. Da die Solarisation bei beiden Arten der Entwicklung bei den nämlichen Expositionswerten beginnt, liegt kein Grund vor, für die physikalische Entwicklung andere Eigenschaften der Kontaktsubstanz als Ursache anzunehmen wie für die chemische.

---

[1]) Ich trage diese Hypothese unter dem Vorbehalte weiterer Prüfung vor. Der Nachweis gewisser lichtkapillarer Phänomene erscheint zur Verifikation erforderlich.

Man hat mitunter auf Grund der besonderen Empfindlichkeit, die das schwer zersetzliche Jodsilber bei der physikalischen Entwicklung zeigt, das latente Bild für eine rein physikalische Erscheinung erklärt und den Zusammenhang mit einer chemischen Veränderung nicht berücksichtigt. Dem Standpunkte wird neuerdings von De la Baume Pluvinel der Vorzug gegeben[1]). Damit wird alles, was dermalen über den Einfluss chemischer Zusätze zur Emulsion bekannt ist, einfach unerklärlich. Die Grösse der Schwierigkeiten, die man sich durch diese Behauptung bereitet, kennzeichnet sich durch die Annahme, die zur Erklärung der chemischen Entwicklung konstruiert wird, wonach das Bromsilber die Lichtenergie etwa in Form von Schwingungen aufspeichern soll, bis diese Energie in Gegenwart eines Entwicklers frei wird und an der chemischen Zersetzung des Bromsilbers teilnimmt.

Zusammenfassung.

Im ersten Teile der vorstehenden Untersuchung wurde zunächst über Versuche berichtet, die einen kausalen Zusammenhang zwischen den Photoströmen an lichtempfindlichen Elektroden und zwischen den gleichzeitig auftretenden Bildschwärzungen darthun. Die Photoströme werden als die Folge von Zersetzungsvorgängen erkannt, welche Bilder liefern. Es werden in Kürze die Resultate eingehender Messungen angegeben, die eine Abnahme dieser Photoströme mit steigendem Potential darthun und zeigen, dass man schliesslich zu Potentialen gelangt, bei denen diese Ströme Null werden oder, wenn man die Belichtungsdauer verlängert, sogar in solche von entgegengesetzten Vorzeichen übergehen.

Ein und dieselbe Elektrode kann also je nach Umständen lichtelektrische Ströme von verschiedenem Vorzeichen liefern, denen natürlich grundverschiedene chemische Prozesse entsprechen. Giebt sie durch den Strom Chlor, Brom oder Jod ab, was eine Schwärzung des Silberhalogens zur Folge hat, so bezeichne ich die Ströme als positive oder normale. Photoströme aber, die der Elektrode Anion zuführen, benenne ich als Solarisationsströme.

Während die normalen Ströme gleichzeitig mit der Belichtung beginnen und aufhören, zeigen die Solarisationsströme der Silberhalogene einen charakteristisch abweichenden zeitlichen Verlauf. Auch in der Farbenempfindlichkeit unterscheiden sich diese Ströme, indem (wenigstens gilt dies für Chlorsilber) die normalen Ströme vorzüglich im blauen, die Solarisationsströme aber vorzüglich im gelben Lichte auftreten.

---

[1]) La théorie des procedées photographiques (G. Masson).

Jenes Potential, bei dem eben kein normaler Photostrom mehr auftritt — es wird als das Gleichgewichtspotential bezeichnet — spielt im ganzen Bereich dieser Ströme eine wichtige Rolle, gleichzeitig mit einer anderen Grösse, die vermutlich einen Dissociationsgrad der belichteten Silberhalogene charakterisiert. (Eine elektrolytische Dissociation der belichteten Silberhalogene ist von Arrhenius angenommen worden, der ein der Belichtung proportionales Leitungsvermögen nachwies.) So lange man es nur mit schwachen Lichtquellen zu thun hat, giebt eine lineare Gleichung, in welche die beiden vorhin erwähnten Grössen eingehen, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen den Zusammenhang zwischen Photostrom und Elektrodenpotential.

Den Ergebnissen wird eine allgemeinere Bedeutung zugeschrieben: Die Resultate anderer Beobachter, die sich mit photoelektrischen Erscheinungen beschäftigt haben, werden von den gewonnenen Gesichtspunkten aus interpretiert und es wird auch eine weitgehende Analogie zwischen den photoelektrischen und den rein photochemischen Reaktionen nachgewiesen. Die Wahrnehmung, dass mit den normalen Strömen das Auftreten normaler Bildschwärzungen Hand in Hand geht, wird durch den Nachweis ergänzt, dass die Solarisationsströme und die dem Photographen geläufigen Solarisationsphänomene in allen wesentlichen Punkten miteinander korrespondieren. Es wird ausgeführt, dass jenes Potential, bei dem kein normaler Photostrom mehr auftritt auch bei rein photochemischen Prozessen eine Rolle spielen müsse. Bei den gewöhnlichen Kopierprozessen mit Silbersalzen, bei denen sich ein chemischer Vorgang sichtbar vollzieht, erscheint eine Anwendung der Messungsergebnisse ohne weiteres erlaubt. Der Anwendung auf die latenten Bilder wird aber eine Besprechung gewisser photographischer Erfahrungen vorausgeschickt. Es handelt sich dabei nicht um neue Thatsachen, wohl aber vielfach um Fakta, welche bisher in ihrer Bedeutung für die chemische Theorie des latenten Bildes noch wenig erörtert worden sind. Mancherlei Schlussfolgerungen, die teils von Arrhenius teils von Abney und von Kogelmann gezogen worden sind, finden dabei eine weitere Bestätigung. Die sogenannte chemische Theorie des latenten Bildes stellt bereits jetzt eine in mancher Hinsicht wohl definierte Hypothese dar.

Das typische Verhalten der drei Silberhalogene beim direkten Kopierprozesse sowie bei den indirekten photographischen Verfahren, bei denen Entwicklung angewandt wird, bestätigt die Behauptung, dass das Gleichgewichtspotential eine chemische Eigenschaft dieser Salze charakterisiere. Der Wert des Gleichgewichtspotentials lässt im grossen

und ganzen die Bedingungen für die Bildung kräftiger normaler Bilder kennen, und da sich die Solarisationsphänomene in der Nähe und oberhalb dieses Potentialwertes mehr bemerkbar machen als bei tieferen Potentialen, orientiert er zugleich über die Neigung zur photoelektrischen Solarisation sowohl, als zur photographischen.

Die physikalische Theorie des latenten Bildes, d. h. jene Hypothese, nach der das latente Bild lediglich auf physikalische Vorgänge zurückgeführt wird, ist gegen die chemische durchaus im Nachteile, doch scheint es möglich, dass bei der Entwicklung des latenten Bildes eine physikalische Eigenschaft (Adhäsion zwischen der im Lichte gebildeten Kontaktsubstanz und metallischem Silber oder Quecksilber) wirksam sei.

Die Untersuchung, über welche vorstehend berichtet worden ist und deren Fortsetzung ich beabsichtige, wurde in ihrem experimentellen Teile im Zeitraume vom Winter 1895 bis zum Sommer 1896 im physikalischen Institute von Stockholms Högskola ausgeführt. Es drängt mich, ehe ich schliesse, noch der gastlichen Hochschule, sowie insbesondere Herrn Professor Dr. Svante Arrhenius, dem Vorstande des physikalischen Institutes, für alle Unterstützung und Förderung innigen Dank zu sagen. Auch Herrn Dr. Norblad, dem Direktor von Rörstrands Porzellanfabrik, der mir die lichtelektrischen Versuche durch Herstellung platinbelegter Porzellanplatten, welche als Elektroden dienten, vielfach sehr erleichterte, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Karlsruhe, 8. Mai 1897.

Zur Energetik.

Von

Dr. **P. Gruner**,

Privatdocent der Physik in Bern.

(Mit 1 Figur im Text.)

Es ist bekannt, wie in letzter Zeit die neuere, von Prof. Ostwald aufgestellte energetische Theorie zum Gegenstande einer lebhaften Diskussion geworden ist. Das Hauptresultat derselben war wohl die Erkenntnis, dass die Energetik noch viel zu wenig entwickelt sei, um einen definitiven Entscheid über ihre Brauchbarkeit zu gestatten.

Die nachfolgenden Auseinandersetzungen sollen als ein erster, jedenfalls noch sehr unvollkommener Versuch, diesem Mangel in einzelnen Punkten abzuhelfen, angesehen werden.

Um zunächst eine Definition des Energiebegriffes aufzustellen, halten wir uns am einfachsten an die von Planck in seinem vorzüglichen Buche „Das Prinzip der Erhaltung der Energie“ (Leipzig 1887) gegebene. Mit einigen Abänderungen lautet dieselbe:

„Die Energie eines Raumsystems in einem bestimmten Zustand ist der in bestimmten Einheiten gemessene Betrag aller Wirkungen, welche ausserhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn dasselbe aus seinem Zustande in einen auf beliebige Weise nach Willkür fixirten Nullzustand übergeht.“

Statt „materielles System“ ist hier Raumsystem gesagt. In der Energetik sieht man ja von der Materie ab und der wahre Inhalt des alten Ausdruckes „materielles Punktsystem“ ist doch nur der, dass Raumpunkte angenommen werden, welche Kraftzentren sind, also Energie ausgeben. Unter Raumsystem wird man im allgemeinen einen zusammenhängenden Raumteil sich denken; wenn es aber (der mathematischen Behandlung willen) Bedürfnis wird, ein System nach Art getrennter, materieller Punkte zu betrachten, so hat man einfach das Raumsystem in einzelne, getrennte Raumelemente, von denen jedes ein Energiedifferential besitzt, zu zerlegen. — Nur liegt dann darin keine metaphysische Hypothese (wie bei der Atomistik), sondern eine bloss

mathematische, bequeme Methode, wie sie ja überall, wo die Differentialrechnung benutzt werden soll, angewendet wird.

Hingegen hat das Ersetzen des Wortes „materielles System“ durch „Raumsystem“ den grossen Vorzug, dass diese Definition auch ohne weiteres auf nicht materielle Vorgänge, also auf ausgestrahlte Licht-, Wärme- und Elektrizitäts-Energie übertragbar ist. — Eine zweite Verallgemeinerung liegt darin, dass die Natur der Einheit, in denen die Wirkungen bei Veränderung des Raumsystems zu messen sind, noch nicht bestimmt ist.

Abgesehen von diesen 2 Änderungen gelten alle von Planck in seinem Buche gemachten Auseinandersetzungen; es soll deshalb darauf nicht weiter eingegangen werden.

Nachdem in dieser Weise der Energiebegriff definiert ist, ist sein Grundgesetz, das sog. „Energieprinzip“ zu formulieren.

Planck definiert es also (mit entsprechender Änderung): „Die Energie eines Raumsystems in einem bestimmten Zustand genommen in Bezug auf einen bestimmten andern Zustand als Nullzustand, hat einen eindeutigen Wert.“

Eine ähnliche Definition giebt Helm in seinem Werke: „Die Lehre von der Energie“ (Leipzig 1887), die wir also umformen können:

„Die Energie eines Raumsystems ist eine nur vom augenblicklichen Zustande des Systems abhängige, veränderliche Grösse.“

Diese allgemeinste Form des Energieprinzips führt bei einem für sich abgeschlossenen Raumsystem, aus dem keine Energie heraus und keine hineintreten kann, zum Prinzip der Erhaltung der Energie, das wir also formulieren:

„Bei jeder möglichen Veränderung eines für sich abgeschlossenen Raumsystems bleibt die Gesamtsumme der Energie unverändert.“

In Übereinstimmung mit den Betrachtungen von Helm (Zeitschrift für Mathematik und Physik **35** — 1890) muss darauf Nachdruck gelegt werden, dass dieses Energieprinzip für alle „möglichen“ Änderungen des betreffenden Systems gelten muss und nicht nur für die wirklich eintretenden. Ein System kann theoretisch sich in zahllosen Weisen ändern, in Praxis findet die Änderung nur in einem ganz bestimmten Sinne statt. Das Energieprinzip gilt für alle denkbaren Änderungen; um zu wissen, welche wirklich eintritt, muss ein zweites Grundgesetz der Energetik aufgestellt werden. Dasselbe ist noch nicht in definitiver Fassung gefunden. Die diesbezüglichen Untersuchungen von Ostwald haben noch kein allgemein anerkanntes Gesetz zu Tage

gefördert. Auch hier mag diese Frage noch offen bleiben, wir werden erst nachher einen speziellen Fall dieses Gesetzes besprechen.

Damit sind wohl die hypothetischen Grundlagen der Energetik festgestellt; sie sind zusammengefasst in der Definition des Energiebegriffes, im Energieprinzip (resp. im Prinzip der Erhaltung der Energie) und in dem noch nicht formulierten zweiten Grundgesetz der Energetik, dem sog. Prinzip des ausgezeichneten Falles.

Die weitern Ausführungen sind entweder experimentelle Festsetzungen oder mathematische Entwicklungen.

Durch das Experiment sind zunächst die Einheiten der Energie und nachher die verschiedenen Formen derselben und endlich deren Zerlegungen in Kapazität und Intensität zu bestimmen.

Offenbar sind die mechanischen Arbeits-Einheiten nicht geeignet, als Einheiten der Energie zu dienen, weil sie zu leicht wieder die alten mechanischen Begriffe in die Energetik hineinschmuggeln. Um so besser sind die Wärmeerscheinungen verwendbar. Zunächst ist die Wärmetheorie überhaupt auf das Energieprinzip gegründet, und ferner ist die Überführung irgend einer Energieform in Wärme immer die häufigste und am leichtesten und vollkommensten ausführbare. Somit definieren wir:

„Die Einheit der Energie ist diejenige Energie, welche 1 kg reines Wasser von 0^0 auf 1^0 erwärmt".

Jede Energieform lässt sich in dieser Einheit ausdrücken, wobei sich gleichzeitig deren Abhängigkeit von gewissen Grössen, den Intensitäten, feststellen lässt.

Ein geschlossener, galvanischer Stromkreis bildet z. B. ein Raumsystem. Seine gesamte Wirkung äussert sich als Wärme; misst man diese Wärme, so erhält man seine Energie. Die genauere Untersuchung dieser abgegebenen Energie führt auf das Gesetz von Joule:

die Energie ist $= i^2.w$, oder $= \frac{E^2}{w}$, oder $= E.i$.

Weitere Untersuchung zeigt, dass solche Energie nur auftritt, wenn E von Null verschieden ist, und ferner dass die Grösse w für ein gegebenes Raumsystem (d. h. für einen gegebenen Stromkreis) konstant bleibt. Es liegt also nahe, die Grösse E, die sog. elektromotorische Kraft, resp. ihr Quadrat E^2, als Intensität zu bezeichnen, und den andern konstanten Faktor, $\frac{1}{w}$, als Kapazität.

So lassen sich alle Energieformen untersuchen und zerlegen. Von Wichtigkeit ist diese Ausführung bei der Bewegungsenergie.

Ein Raumsystem bewege sich mit einer Geschwindigkeit v. Um dessen Energie nach der aufgestellten Definition zu ermitteln, hat man die äusseren Wirkungen zu messen, welche entstehen, wenn dieses System von seinem gegenwärtigen Zustande in einen Nullzustand gelangt.

Als Nullzustand werde die Geschwindigkeit 0 gesetzt. Die Energien sind wiederum in Wärmeeinheiten anzugeben. — Wenn ein solches (starres) Raumsystem mit der Geschwindigkeit v an eine starre Wand stösst, so gelangt es zur Ruhe, es ist in den gewünschten Nullzustand versetzt. Dabei äussert sich seine Energie in Wärmewirkungen und die experimentell bestimmbare Erwärmung giebt ein Mass der Bewegungsenergie. — Weitere Untersuchungen würden zeigen, dass bei ein und demselben Raumsystem (demselben Körper) die Erwärmung proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit sei, ferner dass sie dem Volumen des bewegten Raumsystems direkt proportional und endlich, dass sie von der Natur des Raumsystems (das ist nichts anderes, als von den übrigen, in ihm eingeschlossenen, chemischen, thermischen Energien etc.) abhängig sei.

Also ist die Bewegungsenergie $= K.V.v^2$, wo v die Geschwindigkeit, V das Volum und K eine von Körper zu Körper sich ändernde Grösse ist. Da die Bewegungsenergie nur besteht, so lange v von Null verschieden ist, so wird v^2 zweckmässig die Intensität, hingegen der bei der Bewegung sich nicht ändernde Faktor die Kapazität genannt. Die Hälfte dieses Faktors $\frac{K.V}{2}$ ist dann die in der Mechanik so wichtig gewordene Grösse, die Masse.

Etwas schwierig ist die Behandlung der sog. Raumenergie, weil dieselbe auf die Gesetze der Gravitation führt und in der Energetik eine ganz andere Behandlungsweise verlangt, als in der alten Mechanik mit ihrer Theorie der Fernewirkung. Der Begriff der mechanischen Arbeit (Kraft $\times$ Weg) hat in der Energetik nur noch Sinn, wenn er sich auf die Gravitation bezieht. In der That sind Wärme, Elektrizität, Licht, Elastizität, Affinität u. s. w. bestimmte Energieformen, die mit dem Kraftbegriff nichts zu thun haben. Sieht man noch von passiven Widerständen ab, so giebt es keine Arbeitsform, die nicht durch die Gravitation hervorgerufen wäre, resp. durch die Schwerkraft auf unserer Erde.

Die Raumenergie spielt deshalb in der Energetik dieselbe Rolle wie die Gravitation in der alten Mechanik. Und wie dort die Gravitationsgesetze als einfache Thatsache angenommen werden, ohne dass man sich über deren Ursache Rechenschaft geben kann, so ist

es hier dasselbe mit den Raumenergiegesetzen. Nur ist bei letztern der grosse Vorteil, dass sie die Annahme einer unvermittelten Fernewirkung umgehen.

Bevor dies erläutert wird, mögen zunächst einige allgemeine Betrachtungen darthun, in welcher Weise sich die Raumenergie in Bewegungsenergie umformt (also die potentielle Energie in kinetische).

Wir denken uns ein sogen. konstantes Raumenergiefeld. Jedes Raumelement $d\tau$ (seine Raumkoordinaten seien x, y, z) möge eine zu allen Zeiten unveränderliche Energiemenge $e.d\tau$, die „Raumenergie", besitzen. Die Verteilung dieser Raumenergien sei ein für alle mal gegeben: $e = f(x, y, z)$ sei eine stetige, von der Zeit unabhängige Funktion.

In dieses Feld komme eine andere Energieform, die im Raume beweglich ist, hinein. So möge im Raumelement $d\tau$ eine gewisse Wärme-, Volum-, Elektrizitäts-, chemische Energie etc., im Gesamtbetrag $\varepsilon d\tau$ vorhanden sein. Wir nennen sie im Unterschied zur vorigen die „Körperenergie". Da hier nur mechanische Erscheinungen starrer Körper untersucht werden sollen, so können wir annehmen, dass alle diese Energien im Raumelement $d\tau$ unveränderlich bleiben mögen. Es ist dieselbe Annahme, die stillschweigend in der Mechanik starrer Körper gemacht wird.

Das Auftreten von Körperenergie in einem Raumenergiefeld wird in der Regel eine Bewegung der Körperenergie zur Folge haben. Wir dürfen aber nicht annehmen, dass die Körperenergie nur zufällig mit einer gewissen Raumenergie zusammenfällt; sondern die an einer Stelle liegenden Energien bilden ein fest zusammenhängendes Ganzes, so dass bei der Bewegung sowohl Körper- als auch Raumenergie gleichzeitig sich fortbewegen. Das ist kein Widerspruch mit der vorhin festgestellten Konstanz der Raumenergie; denn in dem Masse als die Körperenergie sich bewegt und die Raumenergie mit sich fortführt, gleicht sich die entstandene Lücke hinter ihr sofort wieder aus, gerade wie bei einem im Wasser sinkenden Körper.

Ist z. B. im Punkte $(x\ y\ z)$ zur Zeit t die Raumenergie $e.d\tau$ und dabei die Körperenergie $\varepsilon.d\tau$, so ist zur gleichen Zeit im benachbarten Punkt $(x+dx,\ y+dy,\ z+dz)$ die Raumenergie $(e+de)\ d\tau$, wo $de = \frac{\delta e}{\delta x}dx + \frac{\delta e}{\delta y}dy + \frac{\delta e}{\delta z}dz$, im nächstbenachbarten $(x+2\,dx,\ y+2\,dy,\ z+2\,dz)$ die Raumenergie $(e+2\,de)\ d\tau$, u. s. w. — Die Körperenergie durchlaufe der Reihe nach alle diese Punkte und komme nach der Zeit t_0 mit einer Geschwindigkeit v in den Punkt $(x_0\ y_0\ z_0)$, dessen Raumenergie $e_0\ d\tau$ sei.

Im ersten Zeitdifferential dt gelangt die Gesamtenergie $(e+\varepsilon)\,d\tau$ in den ersten Nachbarpunkt; dann ist in $(x\ y\ z)$ die Energie 0, und in $(x+dx,\ y+dy,\ z+dz)$ die Energie $(e+de)\ d\tau+(e+\varepsilon)\ d\tau$. Sofort findet ein Ausgleich statt, so dass der Anfangspunkt $(x\ y\ z)$ die Energie $(e+de)\ d\tau$, und der zweite Punkt die Energie $(e+\varepsilon)\ d\tau$ erhält. So geht dies weiter, $(e+\varepsilon)\ d\tau$ schreitet von Punkt zu Punkt fort. Nach t_0 Sekunden ist folgende Änderung eingetreten:

		Anfang:	Schluss:
Im	1. Punkt	$e\,d\tau+\varepsilon\,d\tau$	$(e+de)\ d\tau$
„	2. „	$(e+de)\ d\tau$	$(e+2\ de)\ d\tau$
„	3. „	$(e+2\ de)\ d\tau$	$(e+3\ de)\ d\tau$
. . . . .		. . . . .	. . . . .
. . . . .		. . . . .	. . . . .
„	$(n-2)$. „	$(e_0-2\ de)\ d\tau$	$(e_0-de)\ d\tau$
„	$(n-1)$. „	$(e_0-de)\,d\tau$	$e_0\ d\tau$
„	n. „	$e_0\,d\tau$	$e\,d\tau+\varepsilon\,d\tau=$ $e_0\,d\tau+(e-e_0)\,d\tau+\varepsilon\,d\tau$.

Das Resultat ist folgendes (wenn man absieht von der Verschiebung der Differentiale de, die ja von keinem merkbaren Einfluss ist, und die auch ausgeglichen werden kann): Die Gesamtsumme der Energie ist dieselbe geblieben, die Verteilung der Raumenergie auch, hingegen hat sich die Körperenergie bewegt und da sie ihre anfängliche Raumenergie mit sich genommen hat, so ist nun im Endpunkt der Bewegung ein Überschuss von Raumenergie $(e-e_0)\ d\tau$ vorhanden, der in einem konstanten Raumenergiefeld nicht vorhanden sein darf. Er wandelt sich also einfach in eine andere Form um; es ist dieser Überschuss die bei der Bewegung entstehende Bewegungsenergie. Unsere Voraussetzungen führen also ganz natürlich auf den für die Mechanik fundamentalen Satz, dass die Zunahme von Bewegungsenergie immer gleich der Abnahme von Raumenergie ist, und umgekehrt.

Wenn in diesem Punkt $(x_0\ y_0\ z_0)$ die Körperenergie mit ihrer erlangten Geschwindigkeit v auf eine Wand stossen würde, so würde die Bewegungsenergie $(e-e_0)\ d\tau$ sich in Wärme umformen und es würde nur noch die dem Punkte $(x_0\ y_0\ z_0)$ zukommende, unzerstörbare Raumenergie $e_0\,d\tau$, nebst der Körperenergie $\varepsilon\,d\tau$ übrig bleiben. Dabei würde sich dann ergeben, dass die Bewegungsenergie proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit sein muss.

In diesem Zusammenhang liegt aber das Gesetz verborgen, das den Eintritt und Verlauf einer Bewegung bestimmt, also das zweite

Gesetz der Energetik, allerdings nur auf den speziellen Fall der Umsetzung von Raumenergie in Bewegungsenergie angewendet. Wir können es also aussprechen:

„Wenn sich in einem konstanten Raumenergiefeld Körperenergie befindet, so wird dieselbe in der Regel in Bewegung versetzt, wobei sich Raumenergie in entsprechende Bewegungsenergie umsetzt; die Bewegung erfolgt so, dass die entstehende Bewegungsenergie proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit ist".

Darin liegt die ganze Mechanik inbegriffen, und in diesen Ausführungen scheint mir auch der von Boltzmann gegen die Energetik in Betreff der Bewegungsenergie gemachte Einwurf befriedigend erledigt (Wied. Ann. **57**, 39. 1896).

Noch bleibt uns übrig, den Zusammenhang zwischen Körperenergie und Raumenergie zu erörtern.

Die Annahme der Konstanz der Raumenergiefelder ist nicht der Wahrheit entsprechend, sondern nur eine zum Zwecke der leichtern Behandlungsweise gemachte Vereinfachung. — In Wahrheit hat jede Körperenergie die Eigenschaft, die Verteilung der Raumenergie zu ändern und in Wirklichkeit ist die Bewegung eines Körpers nicht nur von Umsetzung von Raumenergie in Bewegungsenergie, sondern auch von stetigen Änderungen der umgebenden Raumenergie selber begleitet. Darin liegt ein neues Gesetz der Energetik, das nichts anderes ist als der Ausdruck der experimentellen Thatsache der Gravitation. Es ist hier nicht nötig, weiter darauf einzutreten, sobald wir bedenken, dass eine völlige Analogie zwischen Wechselverhältnis von Körperenergie und Raumenergie einerseits, und elektrisch geladenen Körpern und dielektrischen Medien andererseits besteht (abgesehen von der Beweglichkeit der Elektrizität auf den Leitern).

Zum Schluss mögen die hier aufgestellten Prinzipien auf einige Sätze der Mechanik angewendet werden. — Die folgenden Ableitungen schliessen sich in vielen Punkten an die von Helm angegebenen, mit dem Unterschied, dass hier absichtlich nicht die allgemeinen Prinzipien der Mechanik, sondern nur einzelne Beispiele elementar abgeleitet werden, und ferner, dass diese Ableitungen sich an die vorhin ausgeführten und (soviel mir bekannt ist) neuen Ideen von Raumenergiefeldern knüpfen, während Helm noch die Begriffe Masse und Kraft als Ausgangspunkt nimmt.

Wir gründen die Mechanik auf folgende 3 Grundgesetze:

1. In einem Raumenergiefeld ist stets, bei jeder möglichen Veränderung, die Zunahme der Raumenergie E gleich

der Abnahme der Bewegungsenergie T, und umgekehrt. Also $dT = -dE$.

2. In einem Raumenergiefeld gerät eine vorhandene Körperenergie in solche Bewegung, dass ihre Bewegungsenergie proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist.

Also ist für ein Raumelement[1]) $d\tau$, mit den Raumkoordinaten x, y, z, zur Zeit t:

$$T = K.d\tau\left(\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2\right). = K.d\tau.v^2.$$

3. Jede Körperenergie modifiziert die Verteilung der umgebenden Raumenergie.

Zunächst sehen wir von den Wirkungen der Gravitation ganz ab, betrachten also die im dritten Gesetz erwähnte Modifikation als verschwindend.

I. Homogenes Raumenergiefeld.

Es sei überall E konstant.

Sei im Punkte (xyz) eine Körperenergie $\varepsilon.d\tau$.

Es ist $dE = 0$, also $dT = 0$, $T =$ konstant, somit v^2 konstant. — War v anfangs Null, so bleibt es Null.

Der Körper bewegt sich also mit konstanter Geschwindigkeit; ist er aber Anfangs in Ruhe, so bleibt er konstant in Ruhe.

Darin liegt das Gesetz der Trägheit.

II. Feld mit nach einer Richtung linear sich ändernden Raumenergie.

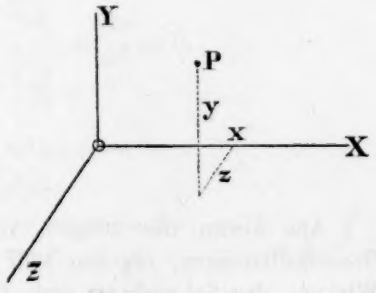
Die Raumenergie möge parallel der Y-Axe variieren und zwar linear.

Also ist:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial y} = a.d\tau, \quad \frac{\partial E}{\partial z} = 0.$$

Ist für $y = 0$ die Raumenergie $= E_0$, so folgt für das Raumelement $d\tau$ in dem Punkte P:

$$E - E_0 = a.y.d\tau.$$



[1]) Es ist hier immer nur von Raumelementen $d\tau$ und nicht von ganzen Körpern die Rede, nicht etwa, weil man sich in der Energetik die Körper als aus materiellen Punkten zusammengesetzt denken würde, sondern nur um der mathematischen Rechnung willen. Durch Integration sind die für ein Raumelement ge-

Ist im Punkte P eine Körperenergie $\varepsilon\, d\tau$, so findet demnach Bewegung statt.

Dieselbe ist bestimmt, sobald die Koordinaten x, y, z als Funktionen der Zeit t eindeutig bestimmt sind. Diese Bestimmung lässt sich mit den 2 Grundgesetzen vollziehen.

Zunächst folgt: $T = K\, d\tau \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)^2 \right\}$.

Hier kann t als einzige unabhängige Variable aufgefasst werden, also

$$dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt = 2K\, d\tau \left\{ \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \frac{\partial y}{\partial t} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial z}{\partial t} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \right\} dt.$$

$$\text{Ebenso } dE = \frac{\partial E}{\partial t} dt = \frac{\partial E}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial t} dt = a\, d\tau \cdot \frac{\partial y}{\partial t} dt.$$

Diese beiden Ausdrücke müssen einander gleich und entgegengesetzt sein.

Aus ganz entsprechenden Gründen, wie sie *Helm* bei seinen Ableitungen befolgt, muss (da die Gleichsetzung für jede *mögliche* Änderung gelten soll) diese Gleichung

$$2K d\tau \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial x}{\partial t} + \left(2K d\tau \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - a\, d\tau\right) \frac{\partial y}{\partial t} + 2K d\tau \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = 0$$

in 3 zerfallen, nämlich in die 3 Faktoren von $\frac{\partial x}{\partial t}$, $\frac{\partial y}{\partial t}$ und $\frac{\partial z}{\partial t}$, deren jeder einzeln $= 0$ zu setzen ist.

Daraus folgt:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{a}{2K}$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = 0$$

Aus diesen Gleichungen, vereinigt mit passenden Anfangs- und Grenzbedingungen, ergeben sich in bekannter Weise alle Gesetze der Wirkung der Schwerkraft (schiefer Wurf und freier Fall), wobei sich

---

wonnenen Resultate leicht auf Körper auszudehnen. — In diesem Sinne lassen sich vielleicht auch die energetischen Theorien mit der von Boltzmann verteidigten Atomistik in Übereinstimmung bringen.

zeigt, dass die Grösse $\frac{a}{2K}$ die bekannte Beschleunigung g durch die Erdanziehung bedeutet.

Die Integration der Gleichungen giebt:

$$\frac{dx}{dt} = c_1, \qquad \frac{dy}{dt} = -gt + c_2, \qquad \frac{dz}{dt} = c_3: \text{ Geschwindigkeiten.}$$

$$x = c_1 t + c_4,\ y = -g\frac{t^2}{2} + c_2 t + c_5,\ z = c_3 t + c_6: \text{ Wege.}$$

War das Raumelement Anfangs in Ruhe in der Höhe h über dem Nullpunkt, also zur Zeit $t = 0$: $x = 0$, $y = h$, $z = 0$, so folgt zunächst $c_4 = c_6 = 0$ $c_5 = h$ und ferner aus den ersten Differentialquotienten: $c_1 = c_2 = c_3 = 0$.

Es bleibt nur:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -g$$

$$\frac{dy}{dt} = -gt$$

$$y = -\frac{gt^2}{2} + h.$$

Das sind die Gesetze des freien Falles.

Ebenso ergiebt sich der schiefe Wurf.

Ist das Raumelement Anfangs im Koordinatenursprung und erhält in der Richtung α (mit der positiven X-Axe) einen Antrieb, eine Geschwindigkeit c, so ist offenbar:

für $t = 0$: $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$

$$\frac{dx}{dt} = c.\cos\alpha,\ \frac{dy}{dt} = c.\sin\alpha,\ \frac{dz}{dt} = 0.$$

Also: $c_4 = c_5 = c_6 = 0$

$$c_1 = c.\cos\alpha,\ c_2 = c.\sin\alpha,\ c_3 = 0.$$

Somit die gesuchten Wurfgleichungen:

$$x = ct\cos\alpha \qquad \frac{dx}{dt} = c\cos\alpha \qquad \frac{d^2x}{dt^2} = 0$$

$$y = -\frac{gt^2}{2} + ct\sin\alpha \qquad \frac{dy}{dt} = -gt + c\sin\alpha \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = -g$$

$$z = 0 \qquad \frac{dz}{dt} = 0 \qquad \frac{d^2z}{dt^2} = 0.$$

Ähnlich liessen sich auch die Gleichungen des schwingenden Pendels aufstellen, wenn man den Energiebetrag berücksichtigen würde, der erforderlich ist, damit das Raumelement sich auf einer Kugelfläche bewege.

Ein Punkt muss noch besonders hervorgehoben werden. Die Grösse a ist als absolute Konstante hingestellt, die Grösse $g = \frac{a}{2K}$ ist nach Erfahrung konstant, also müsste auch K es sein, was aber nach Erfahrung wiederum nicht der Fall ist. Es muss also schon hier das dritte vorhin erwähnte Gesetz eine Rolle spielen, insofern als die Konstante K der eingeführten Körperenergie rückwärts die Raumenergiekonstante a beeinflusst.

Dies tritt deutlich bei der nun zu besprechenden Gravitation auf.

III. Raumenergiefeld um Gravitationsmittelpunkte.

Die Gravitation ist die Thatsache, dass jedes Raumelement $d\tau$, in welchem sich eine Körperenergie $\varepsilon d\tau$ befindet, eine gewisse Verteilung der umgebenden Raumenergie erzeugt, in der Weise, dass sie sich in konzentrischen Kugeln anordnet, wobei die Energie umgekehrt proportional dem Quadrate des Radius abnimmt.

Sei z. B. im Koordinatenursprung die Körperenergie $\varepsilon d\tau$, so entsteht infolgedessen im ganzen Raume ein Raumenergiefeld. Im Punkte xyz, im Abstand r vom Koordinatenursprunge wird diese Energie gegeben sein durch die Gleichung $\frac{\partial E}{\partial r} = \frac{M}{r^2} d\tau$, die sich zerlegen lässt in

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{M}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} d\tau \quad \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{M}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial y} d\tau \quad \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{M}{r^2} \cdot \frac{\partial r}{\partial z} d\tau.$$

M ist die Gravitationskonstante des Körperelementes.

Wird ein zweites Raumelement mit Körperenergie in den Raum gebracht, so wird dasselbe einerseits im Energiefelde bewegt, gleichzeitig aber modifiziert es die Energieverteilung selber.

Die allgemeinen Formeln für das Raumenergiefeld mehrerer Körperenergien lassen sich folgendermassen aufstellen:

Im Punkte $x_1 y_1 z_1$ sei eine Körperenergie, deren Konstante m_1 sei, im Punkte $x_2 y_2 z_2$ eine andere mit m_2, im Punkte $x_3 y_3 z_3$ eine dritte mit m_3 u. s. w.

Im Punkte xyz entsteht dann eine Raumenergie $E d\tau$, die durch folgende Gleichungen bestimmt wird (wenn $r_1 r_2 r_3$ die respektiven Abstände dieses Punktes von den vorigen angeben):

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \left(\frac{m_1}{r_1^2}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial x} + \frac{m_2}{r_2^2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial x} + \frac{m_3}{r_3^2}\cdot\frac{\partial r_3}{\partial x} + \cdot\cdot\right) d\tau$$

$$\frac{\partial E}{\partial y} = \left(\frac{m_1}{r_1^2}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial y} + \frac{m_2}{r_2^2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial y} + \frac{m_3}{r_3^2}\cdot\frac{\partial r_3}{\partial y} + \cdot\cdot\right) d\tau$$

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \left(\frac{m_1}{r_1^2}\cdot\frac{\partial r_1}{\partial z} + \frac{m_2}{r_2^2}\cdot\frac{\partial r_2}{\partial z} + \frac{m_3}{r_3^2}\cdot\frac{\partial r_3}{\partial z} + \cdot\cdot\right) d\tau.$$

Dass eine allgemeine Integration dieser Gleichungen nicht möglich ist, ist bekannt.

Es möge nur der einfachste Fall untersucht werden.

IV. Raumenergiefeld eines einzigen Gravitationszentrums.

Es seien zwei Raumelemente mit Körperenergie vorhanden; aber das eine überwiege so sehr, dass der Einfluss des zweiten auf die Raumenergieverteilung durchaus vernachlässigt werden könne.

Also $m_2 = 0$, m_1 sei $= m$ gesetzt.

Letzteres sei im Koordinatenursprung, das andere zur Zeit t im Abstand r, mit den Koordinaten x, y, z.

Da das Raumenergiefeld nur von dem einen bestimmt wird, so tritt natürlich keine Bewegung desselben ein und die Untersuchungen beziehen sich nur auf das zweite.

Die Gleichungen lauten:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} d\tau \quad \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial y} d\tau \quad \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial z} d\tau.$$

Auch hier sind x, y, z als Funktionen der Zeit t zu bestimmen. Also gilt t als unabhängige Variable, somit

$$dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt = 2K d\tau \left\{\frac{\partial x}{\partial t}\cdot\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \frac{\partial y}{\partial t}\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial z}{\partial t}\cdot\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}\right\} dt$$

und $$dE = \frac{\partial E}{\partial t} dt = \left\{\frac{\partial E}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial t}\right\} dt.$$

Durch Gleichsetzung zerfällt diese Gleichung wiederum in drei:

$$2K d\tau\cdot\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial x} d\tau$$

$$2K d\tau\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -\frac{\partial E}{\partial y} = -\frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial y} d\tau$$

$$2K d\tau\cdot\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{m}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial z} d\tau.$$

Also:

$$-\frac{2K}{m}\cdot\frac{\partial^2 x}{\partial t^2}=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial x}$$

$$-\frac{2K}{m}\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial y}$$

$$-\frac{2K}{m}\cdot\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial r}{\partial z}.$$

Es ist bekannt, wie sich aus diesen Gleichungen ergiebt, dass der Punkt (xyz) sich in einem Kegelschnitt um den ersteren bewegt, und wie überhaupt die Keplerschen Gesetze daraus folgen.

Diese wenigen Andeutungen mögen vielleicht dazu beitragen, auf den Weg hinzuweisen, auf welchem die Probleme der Mechanik vom rein energetischen Standpunkte aus gelöst werden könnten.

Ueber
einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 6 Figuren im Text.)

In zwei vorigen Abhandlungen[1]) habe ich aus theoretischen Gründen die Isothermen abgeleitet, welche auftreten können bei Systemen von drei Komponenten, wenn zwei flüssige Phasen auftreten. Einige Beispiele solcher Isothermen habe ich im System: Wasser, Natriumchlorid und Bernsteinsäurenitril gegeben[2]) und will jetzt diese Isothermen etwas genauer betrachten. Ich habe zu diesem Zwecke auch das Material einiger älteren Bestimmungen verschiedener Forscher benutzt, und in so weit dieses Material sich dafür als brauchbar erwies, daraus einige Isothermen abgeleitet. Es ist ja selbstverständlich, dass viele der älteren Untersuchungen durch Mangel eines theoretischen Leitfadens so lückenhaft sind, dass aus diesen Bestimmungen weiter nichts abzuleiten ist.

I. Das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen.

Das Gleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen wird, wenn keine feste Phase auftritt, wie früher gezeigt ist, durch Fig. 1 angegeben, welche die allgemeine Gestalt dieser Isothermen ist. Es ist mir noch kein System bekannt, das eine Isotherme von solcher allgemeinen Gestalt aufweist; Beispiele besonderer Fälle giebt es jedoch viele, wie ich im folgenden angeben werde.

Denken wir uns, dass A, B und C drei flüssige Komponenten sind, so ist die Fig. 1 abgeleitet unter Voraussetzung, dass A und B in jedem Verhältnis zu mischen sind; ebenso A und C, wie auch B und C. Ent-

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 93 und 515 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **23**, 417.

mischung kann also nur allein auftreten in einer Lösung, welche die drei Komponenten enthält.

Von allen diesen Lösungen sind es nur die Lösungen innerhalb der Binodalkurve $arr_1r_2r_3bss_1s_2s_3$ welche, wie früher gezeigt, in zwei flüssige Schichten auseinanderfallen werden, deren Zusammensetzungen durch die Punkte der Binodalkurven angegeben werden.

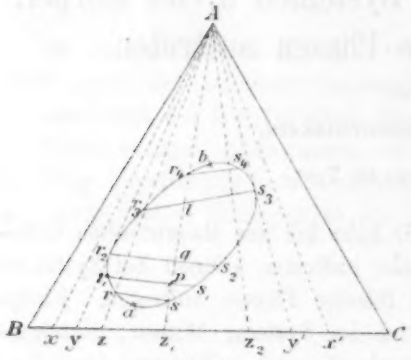


Fig. 1.

In der Figur sind a und b die beiden Faltenpunkte; r und s konjugierte Punkte, ebenso r_1 und s_1, r_2 und s_2 u. s. w.; die Linien rs, r_1s_1, r_2s_2 u. s. w. sind die „Tielines". Denken wir uns eine Lösung innerhalb der Binodalkurve z. B. durch p angegeben; ziehen wir durch p die Tieline r_1s_1, so muss p auseinanderfallen in zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzungen durch die Punkte r_1 und s_1 angegeben werden; eine Lösung, durch q angegeben, wird in den beiden Schichten r_2 und s_2 auseinanderfallen; Lösung l in den Schichten r_3 und s_3 u. s. w.

Alle Lösungen ausserhalb der Binodalkurve bleiben homogen und fallen also nie in zwei flüssige Phasen auseinander. Nehmen wir jetzt eine Lösung, welche nur die beiden Komponenten B und C enthält und also durch einen Punkt auf der Linie BC angegeben wird. Sei x dieser Punkt. Wenn man zu dieser Lösung den Komponenten A hinzufügt, wird der Punkt, der die Zusammensetzung der neuen Lösung angiebt, sich auf der Linie Ax von x nach A verschieben und nähert sich A um so mehr, je mehr von diesen Komponent hinzugefügt wird.

Bei allen den neu entstandenen Lösungen wird jedoch keine Trennung in zwei flüssige Schichten stattfinden, da die Linie Ax ganz ausserhalb der Binodalkurve liegt. Wie leicht einzusehen, wird eine Trennung in zwei flüssige Schichten auch nicht auftreten, wenn man A zu einer Lösung der Komponenten B und C fügt, welche durch x' angegeben wird.

Zieht man aus A die beiden Tangenten Ar_2y und As_3y' an die Binodalkurve, so sieht man, dass, wenn der Komponent A einer Lösung von B und C (deren Zusammensetzung durch einen Punkt der Linie By oder $y'C$ angegeben wird) hinzugefügt wird, niemals Entmischung der neuen Lösungen auftreten kann.

Dies ist wohl der Fall, wenn die Lösung von B und C durch

einen Punkt auf den Teil yy' angegeben wird, und wir können dabei noch drei Fälle unterscheiden. Die Binodalkurve wird nämlich durch die beiden Faltenpunkte a und b in zwei Teile getrennt; mit jeder Lösung des einen Teils ist eine bestimmte Lösung des anderen Teils in Gleichgewicht, nennen wir einfachhalber den Zweig $ar_1r_2r_3r_4b$ den Teil R und die Lösungen dieses Teils L_r und ebenso den Zweig $as_1s_2s_3s_4b$ den Teil S und seine Lösungen L_s.

Die drei Fälle sind jetzt die folgenden: die Gerade, welche einen Punkt auf yy' mit A vereinigt schneidet:

a. nur allein den Teil R der Binodalkurve, wie z. B. die Linie Az,

b. nur allein den Teil S der Binodalkurve, wie z. B. die Linie Az_2.

c. die beiden Teile R und S, wie z. B. die Linie Az_1.

Betrachten wir erst den ersten Fall. Wir nehmen eine Lösung von B und C, deren Zusammensetzung durch z angegeben wird, so dass sie bei Hinzufügung von dem Komponenten A sich der Linie zA entlang ändert.

So lange der Punkt, der die Zusammensetzung der neuen Lösungen angiebt, sich noch auf dem Teil zr befindet, bleibt die Lösung homogen; ist er jedoch auf den Teil rr_3 gekommen, so tritt Schichtenbildung ein und es entstehen die beiden Lösungen L_r und L_s. Man erhält also nacheinander die Lösungen des Teils $rr_1r_2r_3$. Die Schichtenbildung tritt also auf, wenn die Lösung den Punkt r, und endet, wenn sie r_3 erreicht. Die homogene Lösung r wird also durch allmähliche Hinzufügung von A in zwei flüssige Schichten umgewandelt, welche ihre Zusammensetzungen der Binodalkurve entlang ändern, und wird endlich in r_3 wieder eine homogene Lösung desselben Teils R der Binodalkurve.

Dieselben Erscheinungen treten auch auf, wenn man A einer Lösung hinzufügt, durch z_2 angegeben. Anfangs nämlich ein homogen bleiben, darnach Schichtenbildung und endlich wieder homogen werden, wobei die Schichtenbildung anfängt, und endet mit einer Lösung des Teils S.

In den beiden vorigen Fällen erhält man also durch Hinzufügung von A eine zweite Schicht, welche neue Schicht bei weiterer Hinzufügung von A wieder verschwindet. Anders ist es jedoch im dritten Fall.

Fügt man nämlich A zu einer Lösung durch z_1 angegeben, so bleibt die Lösung auch anfangs homogen und es tritt nur Schichtenbildung ein, wenn die Lösung durch einen Punkt innerhalb der Binodalkurve angegeben wird. Die Schichtenbildung fängt also in dem Punkt s an und endigt in r_4; der Punkt s gehört dem Teil S, r_4 jedoch dem Teil R der Binodalkurve, so dass man im Anfang und am Ende der

Schichtenbildung keine Lösung desselben Teils der Binodalkurve hat, sondern der zwei verschiedenen Teile R und S, so dass die Schichtenbildung mit einer Lösung L_s anfängt und mit L_r endet, so dass hier, in Gegensatz mit den beiden ersten Fällen, die erste Schicht ganz verschwindet und die andere umgewandelt wird.

Die Isotherme der Fig. 1 ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass bei Mischungen der Komponenten, zwei an zwei genommen, keine zwei flüssige Phasen auftreten können.

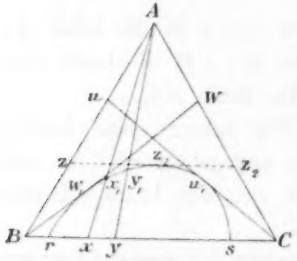


Fig. 2.

Lassen wir jetzt diese Bedingung hinwegfallen und nehmen wir an, dass B und C nicht in jedem Verhältnis zu mischen sind, A mit B und A mit C jedoch wohl, so erhalten wir als besonderen Fall der Fig. 1 die Fig. 2, worin die Binodalkurve in den zwei Punkten r und s auf der Linie BC endet.

Isothermen dieser Art sind sehr viele zu erhalten; man nehme für B und C zwei Flüssigkeiten, welche nicht in jedem Verhältnis zu mischen sind, für A jedoch eine solche, welche sowohl mit B wie mit C in jedem Verhältnis zu mischen ist.

Es ist dieses z. B. der Fall, wenn man für A Äthylalkohol, für B Wasser und für C Chloroform nimmt.

Aus einer ausführlichen Arbeit über „Ternary Mixtures“[1]) von W. D. Bancroft sind sehr viele Isothermen dieser Art abzuleiten; doch sind infolge seiner Bestimmungsmethode die konjugierten Lösungen nicht anzugeben.

Die durch Bancroft erfolgte Methode ist die folgende: Er nimmt eine bestimmte Menge (in Kubikcentimetern) der beiden Komponenten B und C. Sei x der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieser Menge angiebt, so fällt dieser Komplex auseinander in die zwei flüssigen Phasen r und s. Er fügte weiter den Komponent A hinzu, wodurch der Komplex sich der Linie Ax entlang in der Richtung nach A verschiebt und die beiden Lösungen ihre Zusammensetzungen der Binodalkurve entlang ändern. Es wurde jetzt so viel der Komponent A hinzugesetzt, bis die beiden Flüssigkeitsschichten sich miteinander mischten und also eine homogene Lösung entstand. Es ist klar, dass diese die Lösung x_1 der Binodalkurve war.

[1]) Physical Review (1895), Vol. III, Nr. 13, 14 und 15.

Nimmt man die Komponenten B und C in einem anderen Verhältnis, so dass die Zusammensetzung dieses Komplexes z. B. durch y angegeben wird, so wird auf diese Weise durch Hinzufügung von A ein neuer Punkt y_1 auf der Binodalkurve gefunden.

Für das Gleichgewicht zwischen Wasser, Chloroform und Äthylalkohol bei 20° habe ich aus seinen Angaben verschiedene Punkte der Binodalkurve berechnet, welche ich hier mitteile.

Tabelle 1.

Lösungen der Binodalkurve.

Moleküle auf 100 Moleküle zusammen.

Alkohol	Wasser	Chloroform
18·1	1·5	80·4
36·3	10·1	53·6
40·8	29·1	30·1
37·3	49·3	13·4
31·0	61·2	7·8
26·4	69·2	4·4
13·2	86·4	0·4

Die erhaltene Binodalkurve habe ich in Fig. 2, worin $A =$ Alkohol, $B =$ Wasser und $C =$ Chloroform, schematisch angegeben. Homogene Lösungen dieser drei Komponenten sind also nur möglich, wenn ihre Zusammensetzung durch Punkte ausserhalb der Binodalkurve angegeben werden. Bringen wir in Fig. 2 an die Binodalkurve eine horizontale Tangente zz_1z_2, welche die Binodalkurve in z_1 berührt, so entspricht der Punkt z_1 einem Alkoholgehalt (nämlich in Molekeln zusammen auf 100 Mol) von 40—42 Mol. Es werden also alle Lösungen, welche auf 100 Mol Alkohol, Wasser und Chloroform zusammen mehr als 42 Mol Alkohol enthalten in dem Teil Azz_2, also sicher ausserhalb der Binodalkurve liegen, so dass sie immer homogen bleiben. Entmischung kann also nur dann allein auftreten, wenn die Lösung auf 100 Mol zusammen weniger als 42 Mol Alkohol enthält.

Nehmen wir eine Lösung der Komponenten A und B, also in diesem Falle von Wasser und Alkohol, setzen wir den Komponent C, also Chloroform, hinzu und ziehen wir aus C die Tangente Cu_1u an der Binodalkurve. Es ist jetzt leicht einzusehen, dass es ganz von dem Verhältnis der Komponenten Alkohol und Wasser abhängig ist, ob Schichtenbildung auftreten wird oder nicht. Wenn der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Lösung von Wasser und Alkohol allein angiebt, zwischen B und u gelegen ist, so wird bei Hinzufügung von

Chloroform Schichtenbildung auftreten; liegt er jedoch zwischen A und u, so wird bei Hinzufügung von Chloroform die Lösung homogen bleiben.

Dieselben Erscheinungen treten auch auf bei Hinzufügung von Wasser an eine Lösung von Alkohol und Chloroform, man hat nur die Tangente Cu_1u durch Bw_1w zu ersetzen.

Ich habe aus den verschiedenen Systemen dreier Flüssigkeiten, welche Isothermen der Form der Fig. 2 aufweisen, nur ein einziges ausgewählt, um an diesem Beispiele einzelne graphische Ableitungen zu besprechen.

Isothermen der Form der Fig. 2 sind auch noch zu erwarten bei anderen Systemen.

Denken wir uns z. B., die Komponenten B und C sind Wasser und Äthyläther, so wird der Punkt r die Löslichkeit von Äther in Wasser, der Punkt s die Löslichkeit von Wasser in Äther angeben. Die beiden Punkte r und s geben also die Zusammensetzungen der beiden Schichten an, welche bei einer bestimmten Temperatur auftreten.

Führen wir jetzt ein Gas in die Lösung, z. B. HCl, NH_3 oder ein anderes; das Gas wird sich in beiden Schichten lösen, welche denn auch ihre Zusammensetzung ändern werden, so dass wir Punkte der Binodalkurve erhalten. Der eine Zweig der Binodalkurve wird also vom Punkte r, der andere von s ausgehen.

Ob beide Zweige ineinander übergehen werden und wir also eine Kurve erhalten wie in Fig. 2, ist im allgemeinen schwer vorauszusagen, da noch viele Komplizierungen auftreten können, z. B. Hydrate der Gase oder eine neue flüsssige Phase.

Es giebt nur sehr wenig experimentell untersuchte Fälle, welche jedoch noch sehr ungenügend erforscht sind.

Nehmen wir z. B. das Gleichgewicht im System Wasser, Äther und Salzsäure. Es giebt in diesem System einzelne Bestimmungen von Draper[1]) und Schuncke[2]), welche jedoch ungenügend sind, um die ganze Isotherme abzuleiten. Schuncke hat die Löslichkeit des Äthers bei verschiedenen Temperaturen in wässeriger Salzsäure verschiedener Konzentrationen bestimmt.

Aus seinen Bestimmungen berechne ich für 15° die nebenstehende Tabelle 2.

Zeichnen wir jetzt mit Hilfe dieser Tabelle die Binodalkurve in Fig. 2a, worin W und E Wasser und Äther bedeuten. Der Punkt r giebt die Löslichkeit von reinem Äther in Wasser; s diejenige von Was-

[1]) Chem. News **35**, 87. [2]) Diese Zeitschr. **14**, 331 (1894).

Tabelle 2.

Lösungen der Binodalkurve:

Moleküle $H_2O.HCl$ und Äther auf 100 Moleküle im ganzen.

H_2O	Äther	HCl
96·4	1·8	1·8
94·6	2·1	3·3
90·8	2·7	6·5
89·1	3·1	7·8
83·0	6·6	10·4
73·7	13·4	12·9
66·8	17·9	15·3

ser in Äther an. $r x s$ ist die Binodalkurve, von welcher jedoch nur ein sehr kleiner Teil $r x$ aus obiger Tabelle bekannt ist; der grösste Teil $x s$, in der Figur punktiert angegeben, ist noch unbekannt, und ebenso, welche Lösungen mit den auf dem Teil $r x$ bestimmten Lösungen konjugiert sind und also mit diesen in Gleichgewicht sein können.

Schuncke arbeitete auf folgende Weise. Er nahm eine bestimmte Menge wässeriger Salzsäure von bekannter Konzentration und fügte so lange Äther hinzu, bis diese nicht mehr gelöst wurde und bei weiterer Hinzufügung also Schichtenbildung auftrat. Aus der hinzugefügten Menge des Äthers berechnete er die Zusammensetzung der Lösung.

Sei in Figur 2a z der Punkt, welcher die Zusammensetzung der wässerigen Säure angiebt, so wird bei Hinzufügung von Äther der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Lösung angiebt, sich der Linie $z E$ entlang von z nach E verschieben. So lange dieser Punkt sich noch auf dem Teil $z u$ befindet, bleibt diese Lösung homogen, in u angekommen tritt jedoch bei weiterer Hinzufügung von Äther Schichtenbildung auf und werden beide Schichten ihre Zusammensetzung der Binodalkurve entlang ändern; ist der Punkt jedoch in v angekommen, so hat man wieder allein die Schicht v und weitere Hinzufügung von Äther wird den Punkt auf den Teil $v E$ führen, wo die Lösungen wieder homogen sind.

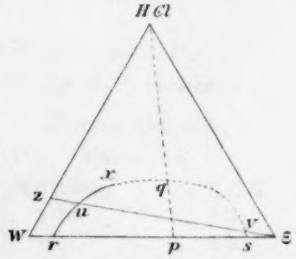


Fig. 2a.

Bringen wir jetzt Äther und Wasser zusammen und sei p der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt. Dieser Komplex besteht also aus den beiden Lösungen r und s. Wenn jetzt gasförmige Salzsäure in diesen beiden Schichten geführt wird, verschiebt der Punkt p sich der Gerade $p - HCl$ entlang in die Richtung nach

dem Punkt *HCl*. So lange der Punkt sich auf dem Teil pq, also innerhalb der Binodalkurve befindet, hat man noch zwei flüssige Schichten, deren Zusammensetzung durch konjugierte Punkte der Binodalkurve angegeben werden. Wenn der Punkt jedoch in q angekommen ist, hat man nur noch eine Schicht und da bei weiterer Hinzuführung von *HCl* der Punkt ausserhalb der Binodalkurve kommt, wird man eine homogene Lösung erhalten.

Dass dieses auch experimentell der Fall ist, lässt sich aus den Bestimmungen Schunckes nachweisen. Er brachte 100 ccm Wasser und 100 ccm Äther zusammen und leitete in diesen beiden Schichten Salzsäuregas und bemerkte, dass, nachdem eine genügende Menge *HCl* zugeführt war, beide Schichten sich miteinander mischten. Dasselbe war auch noch der Fall, wenn er statt 100 ccm Äther, 200, 300, 400 und 500 ccm den 100 ccm Wasser hinzufügte.

Da er jedoch keine Temperatur und Zusammensetzung der Lösungen angiebt, kann man hieraus weiter nichts ableiten.

II. Gleichgewichte mit einer festen Phase.

Von den theoretisch durch mich abgeleiteten Isothermen sind verschiedene schon experimentell bestimmt worden.

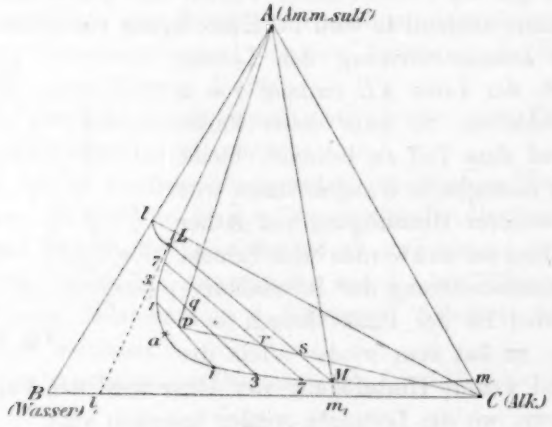


Fig. 3.

So sind z. B. verschiedene Isothermen bekannt, welche durch Fig. 3 dargestellt werden können, worin lL und Mm die Lösungen angeben, welche mit festem A im Gleichgewicht sein können, während die Punkte der Binodalkurve, LaM mit dem Faltenpunkt a, die Zusammensetzungen

der beiden flüssigen Schichten angeben, welche miteinander im Gleichgewicht sein können.

Wie früher gezeigt, sind Lösungen innerhalb AlL und AMm übersättigt in Hinsicht auf A und fallen auseinander in festes A und eine Lösung der Kurve lL oder Mm. Lösungen innerhalb des Dreiecks ALM fallen auseinander in festes A und in zwei flüssige Schichten mit der Zusammensetzung L und M. Lösungen innerhalb des Raumes LaM geben nur allein zwei flüssige Schichten, während alle anderen Lösungen homogen bleiben. Nehmen wir z. B. das Gleichgewicht zwischen Ammoniumsulfat, Wasser und Alkohol, welches Gleichgewicht durch Fig. 3 angegeben wird, wenn man A für $(NH_4)_2SO_4$, B für H_2O und C für C_2H_5OH nimmt.

In dieser Zeitschrift **1**, 509. 1887 geben J. Traube und O. Neuberg einzelne Bestimmungen über dieses Gleichgewicht, ebenso G. Bodländer in dieser Zeitschrift **7**, 318. 1891. Die beiden ersten haben nur die Zusammensetzungen der Lösungen bestimmt, welche zwei an zwei miteinander im Gleichgewicht sein können, also nur die Punkte der Binodalkurve LaM. Aus ihren Angaben kann ich jedoch nicht ableiten, ob auch die Punkte L und M bestimmt sind, welche neben den beiden flüssigen Schichten noch festes $(NH_4)_2SO_4$ erfordern, da sie nicht angeben, ob bei einer ihrer Bestimmungen auch festes $(NH_4)_2SO_4$ anwesend war. Aus ihren Bestimmungen bei 33° habe ich die folgenden Zusammensetzungen berechnet.

Tabelle 3.

Zusammensetzungen der Lösungen: $(NH_4)_2SO_4$ und $C_2H_5.OH$ in Molekülen auf 100 Mol. [$(NH_4)_2SO_4$, C_2H_5OH und H_2O] zusammen.

	Obere Schicht Kurve Ma		Untere Schicht Kurve La	
Nr.	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$
1.	1·07	27·3	5·78	5·6
2.	0·93	29·3	6·2	4·8
3.	0·79	31·4	6·4	4·27
4.	0·76	32·3	6·6	4·09
5.	0·58	36·2	7·2	3·81
6.	0·54	37·4	7·3	3·5
7.	0·4	42·3	8·03	3·17

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, erhält die obere Schicht mehr Alkohol und weniger Ammoniumsulfat als die untere Schicht. Die oberen Schichten geben uns also die Punkte für den Teil Ma, die unteren für den Teil La der Binodalkurve; ich habe von den sieben

Bestimmungen in der Figur nur drei angegeben, nämlich die Bestimmungen 1, 3 und 7 und die konjugierten Punkte durch die „Tielines" vereinigt.

Man sieht aus der Tabelle, dass die beiden Lösungen 1 noch viel in der Zusammensetzung verschieden sind, so dass die Lage des Faltenpunktes a, wo beide Schichten identisch werden, noch nicht genau anzugeben ist.

Denken wir uns jetzt die zwei Lösungen 1 im Gleichgewicht miteinander; der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt, liegt auf der Tieline, welche diese beiden konjugierten Punkte vereinigt. Sei p dieser Punkt. Wenn jetzt der Komponent C, also Alkohol, hinzugefügt wird, wird der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt, sich der Geraden pC entlang nach C verschieben. Ist der Punkt z. B. in r gekommen, so werden die beiden Lösungen 1 sich in die beiden Lösungen 7 umgewandelt haben.

Dass dieses auch experimentell der Fall ist, lässt sich aus den Angaben Traubes und Neubergs nachweisen. Sie erhielten nämlich einen Komplex der beiden Lösungen 1 durch bei 755 ccm $(NH_4)_2SO_4$ aq (340 g in 1000 ccm) 250 ccm Alkohol Zufügen; wenn sie dann diesem Komplex noch 300 ccm Alkohol hinzufügten, erhielten sie die Lösungen 7.

Es ist aus der Figur, nämlich aus der Lage der Punkte p und r in Hinsicht auf die Punkte 1 und 7, auch noch leicht einzusehen, dass die Menge der Schicht, deren Zusammensetzung durch Punkte auf aM angegeben wird, bei Hinzufügung von Alkohol zunehmen muss, was Traube und Neuberg auch experimentell gefunden haben.

Welche Erscheinungen bei weiterer Hinzufügung von Alkohol auftreten werden, ist aus der Figur leicht einzusehen.

Nehmen wir wieder den Komplex p der beiden Lösungen 1. Wenn jetzt diesem Komplex der Komponent A, also $(NH_4)_2SO_4$, hinzugefügt wird, verschiebt der Punkt p sich der Linie pA entlang von p nach A. Wenn er z. B. q erreicht hat, treten die beiden Lösungen 3 auf. Es ist dies auch durch Traube und Neuberg experimentell gefunden.

Wenn sie noch mehr festes Ammoniumsulfat hinzugefügt hätten, so würde der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Komplexes angiebt, endlich innerhalb des Dreiecks ALM angekommen sein, so dass sie neben festem $(NH_4)_2SO_4$ die beiden flüssigen Schichten L und M erhalten hätten.

Man kann also in einer Lösung der Komponenten B und C — in unserem Falle also von Wasser und Alkohol — durch Hinzufügung von $(NH_4)_2SO_4$ Schichtenbildung erhalten. Nimmt man nämlich eine

Lösung von H_2O und $C_2H_5.OH$, deren Zusammensetzung durch einen Punkt auf dem Teil l_1m_1 der Linie BC angegeben wird, so tritt durch Hinzufügung von $(NH_4)_2SO_4$ erst Schichtenbildung auf (vgl. für genauere Ableitung die Ableitungen aus Fig. 1), und endlich erhält man die beiden Schichten L und M neben festem $(NH_4)_2SO_4$.

Ganz anders sind die Erscheinungen jedoch bei Hinzufügung von festem $(NH_4)_2SO_4$ an eine Lösung von H_2O und $C_2H_5.OH$, wenn der Punkt, welcher die Zusammensetzung dieser Lösung angiebt, auf einem der Teile Bl_1 oder m_1C gelegen ist. Hinzufügung von $(NH_4)_2SO_4$ wird jetzt keine Schichtenbildung hervorrufen, sondern es entsteht nur neben festem $(NH_4)_2SO_4$ eine Lösung, entweder der Kurve lL oder der Kurve Mm.

Herr G. Bodländer teilt in dieser Zeitschrift **7**, 318 auch einzelne Bestimmungen über dieses Gleichgewicht mit. Während Traube und Neuberg bei 33° nur allein Punkte der Binodalkurve bestimmt haben, hat G. Bodländer bei 15° Punkte der Kurve lL und Mm bestimmt, von der Binodalkurve jedoch nur allein die Punkte L und M.

Aus seinen Bestimmungen folgt unter anderem, dass die Kurve Mm der Linie BC ganz nahe liegt, und die Kurve lL unterhalb der Linie lC, wie in Fig. 3 auch angegeben wird.

In folgender Tabelle gebe ich die Zusammensetzungen der Lösungen, welche ich aus den Bestimmungen Bodländers berechnet habe.

Tabelle 4.

Zusammensetzungen der Lösungen in Mol. auf 100 Mol. zusammen.

Nr.	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$	
1.	9·18	—	Punkt l
2.	7·17	4·48	Lösungen der Kurve lL
3.	6·83	5·7	Punkt L
4.	1·1	27·7	Punkt M
5.	1·0	27·2	
6.	0·3	35·7	Lösungen der Kurve Mm
7.	0·08	49·8	
8.	0·03	59·5	
9.	0·000	83·1	

Denken wir uns jetzt eine bei 15° gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ und Wasser; l ist der Punkt, welcher diese Lösung angiebt. Bei Hinzufügung von Alkohol wird dieser Punkt sich der Linie lC entlang von l nach C verschieben. So lange dieser Punkt sich noch innerhalb des Teiles lAL befindet, wird diese Lösung auseinanderfallen in festes Ammoniumsulfat und eine Lösung der Kurve lL. Hinzufügung von

mehr Alkohol bringt den Punkt jedoch innerhalb des Dreiecks ALM, so dass unter Absetzung von festem $(NH_4)_2SO_4$ Schichtenbildung eintritt. Die Zusammensetzung der Schichten wird durch die Punkte L und M angegeben (siehe Tab. 4, Nr. 3 u. 4). Bei weiterer Hinzufügung von Alkohol kommt der Punkt innerhalb des Teils AMm; die beiden Schichten L und M sind also verschwunden und es bleibt nur noch allein neben festem $(NH_4)_2SO_4$ eine Lösung der Kurve Mm übrig.

Die vorigen aus der Figur abgeleiteten Erscheinungen hat Bodländer auch experimentell gefunden, als er einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung Alkohol hinzufügte.

So erhielt er z. B. bei 15° Schichtenbildung und Absetzung von festem $(NH_4)_2SO_4$ bei Zusammenbringen von

a. 160 ccm gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung und 40 ccm Alkohol
b. 140 „ „ „ „ 60 „ „
c. 120 „ „ „ „ 80 „ „

Die Zusammensetzungen der beiden Schichten müssen hier jedesmal durch die Punkte L und M angegeben werden, und sich also gleich bleiben. Aus den Bestimmungen Bodländers berechne ich die folgenden Zusammensetzungen:

	für L		für M	
	$(NH_4)_2SO_4$	C_2H_5OH	$(NH_4)_2SO_4$	$C_2H_5.OH$
a.	6·76	5·54	1·1	24·7
b.	6·72	5·74	1·1	25·5
c.	7·03	5·84	1·05	27·02

a. und b. stimmen gut miteinander überein, c. jedoch weniger. Bodländer meint, die Abweichung von c. einem kleinen Temperaturunterschied zuschreiben zu können.

In Tabelle 4 habe ich für die Zusammensetzung von L und M (Nr. 3 und 4) die Mittelzahl von a., b. und c. genommen.

Bodländer teilt noch mit, dass die Menge der Schicht M, welche sich bei obigen Versuchen bildete, in dem Fall a. 35 ccm, in b. 90 ccm und in c. 125 ccm betrug.

Ich will jetzt zeigen, dass dies mit der Theorie in Einklang ist.

Nehmen wir dazu den Fall a.: Bodländer nahm 160 ccm gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung; da das Volumgewicht = 1·244, war darin 199 g $[H_2O + (NH_4)_2SO_4]$ enthalten. Daraus lässt sich berechnen: 6·33 Mol. H_2O + 0·64 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ (nämlich g-Moleküle). Bodländer fügte 40 ccm Alkohol zu, also 0·69 Mol. $C_2H_5.OH$, ebenfalls in g-Molek. Die Zusammensetzung dieses Komplexes ist also: 6·33 Mol. H_2O + 0·69 Mol. $C_2H_5.OH$ + 0·64 Mol. $(NH_4)_2SO_4$; im ganzen: 7·66 Mol.

Wenn man den Punkt, welcher die Zusammensetzung dieses Komplexes angiebt, in Fig. 3 (jedoch mit Hilfe der Tabelle genau gezeichnet) einträgt, sieht man, dass er innerhalb des Dreiecks ALM liegt, so dass, wie Bodländer beobachtet hat, Schichtenbildung und Absetzung von festem Ammoniumsulfat eintreten muss.

Fig. 4.

In Fig. 4 habe ich das Dreieck ALM aus Figur 3 wiederholt, und ist x der Punkt, welcher die Zusammensetzung des Komplexes angiebt.

Die Menge der Lösung M, welche sich aus diesem Komplex bildet, ist der $\frac{xA}{x_1A} \times \frac{x_1L}{LM}$ Teil des Komplexes, so dass die Lösung M

$$\frac{xA}{x_1A} \times \frac{x_1L}{LM} \times 7{\cdot}66 \text{ Mol.}$$

enthält.

Aus einer genauen Zeichnung erhielt ich für xA 166 mm, für x_1A 171 mm, für x_1L 6 mm, und für LM 34 mm, so dass die Lösung M aus

$$\frac{166}{171} \times \frac{6}{34} \times 7{\cdot}66 = 1{\cdot}31 \text{ Mol.}$$

besteht.

Die Zusammensetzung der Lösung M ist (siehe Tabelle 4): 1·1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$, 25·7 Mol. C_2H_5OH und 73·2 Mol. H_2O; im ganzen: 2645 g oder $\frac{2645}{0{\cdot}953} = 2775$ ccm, da nach Bodländer das Volumgewicht der Schicht M 0·953 ist. Da also eine im ganzen 100 Mol. enthaltende Schicht M 2775 ccm Inhalt hat, so muss die Menge der gebildeten Schicht M (da sie im ganzen nur 1·31 Mol. enthält), $\frac{1{\cdot}31}{100} \times 2775$ ccm $= 36{\cdot}3$ ccm betragen.

Experimentell hat Bodländer 35 ccm gefunden.

Auch für die beiden Fälle b. und c. habe ich eine befriedigende Übereinstimmung mit Bodländers Bestimmungen gefunden.

Auf ähnliche Weise kann man auch die Menge der Schicht L_1 und des abgesetzten $(NH_4)_2SO_4$ berechnen; da Bodländer jedoch diese Menge nicht bestimmt hat, habe ich sie auch nicht berechnet.

Es sind aus der Figur 3 noch viele Folgerungen abzuleiten; nach dem gesagten wird der Leser sie jedoch leicht auffinden können.

Es ist nicht allein das Ammoniumsulfat, das die Fähigkeit hat, in Gemischen von Wasser und Äthylalkohol Schichtenbildung zu erzeugen;

es ist dies auch noch der Fall mit Kali, Natrium, Natriumphosphat, Kalium- und Natriumkarbonat, Natrium-, Magnesium-, Zinksulfat, Kalialaun $MnSO_4$ u. s. w.[1]).

Da mir nur einzelne experimentelle Löslichkeitsbestimmungen bekannt sind, ist es mir nicht möglich, zu versichern, ob die Isothermen auch eine Form haben wie in Fig. 3; vielleicht tritt auch wohl eine der anderen durch mich abgeleiteten Isothermen auf. Auch hat H. Lescoeur in den Ann. de Chimie et de Physique (7) **9**, 542 einzelne Bestimmungen mitgeteilt über die Löslichkeit von Kaliumkarbonat in Gemischen von Wasser und Alkohol; jedoch hat er sie nicht richtig gedeutet.

Es entstehen nämlich in diesem System zwei Schichten, von welchen die eine viel Wasser und Kaliumkarbonat enthält, die andere jedoch sehr viel Alkohol. Herr Lescoeur hat die Zusammensetzung dieser letzteren Schicht genauer untersucht; da er für diese jedesmal dieselbe Zusammensetzung fand, meint er dieses nur allein deuten zu können durch die Annahme, dass es eine Verbindung giebt von Wasser und Alkohol, welcher er die Formel $(C_2H_6O)_2.H_2O$ zuschreibt, da Wasser und Alkohol in diesem Verhältnis in der Schicht auftreten.

Die konstante Zusammensetzung dieser Schicht ist jedoch gar kein Grund für seine Annahme, da diese konstante Zusammensetzung der Schicht bedingt wird durch die vier Phasen, nämlich zwei flüssige Schichten, festes Kaliumkarbonat und Dampf, welche in diesem System von drei Komponenten auftreten, so dass die Zusammensetzung der beiden Schichten durch zwei Punkte, wie L und M, aus Fig. 3 angegeben wird. Allein bei einer Temperaturänderung verschieben diese Punkte, wie ich es in dem System: $NaCl$, $C_2H_4.(CN)_2$ und H_2O experimentell gezeigt habe. Wenn Herr Lescoeur die Zusammensetzung dieser Schicht bei anderen Temperaturen bestimmt, wird er auch wohl eine andere Zusammensetzung finden. Überdies wird bei konstanter Temperatur nicht allein die eine, durch ihn untersuchte, sondern auch die andere Schicht immer eine konstante Zusammensetzung aufweisen, so dass er auch für diese noch eine Verbindung von Wasser und Alkohol hätte annehmen können!

In dem System: Wasser, Natriumchlorid und Bernsteinsäurenitril habe ich auch einzelne Isothermen gefunden[2]), welche durch die Fig. 3 ngeg eben werden können, wenn man für A. $NaCl$, für B. H_2O und

[1]) J. Traube und O. Neuberg, Diese Zeitschr. **1**, 509 (1887). — Schiff, Ann. **118**, 364 (1861).

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 417.

für C. Bernsteinsäurenitril nimmt. In der folgenden Tabelle gebe ich für 72° die Zusammensetzungen von den Lösungen der Binodalkurve in Molekülen, auf 100 Mol. der drei Komponenten zusammen.

Tabelle 5.

Untere Schicht. Kurve *La*.				Obere Schicht. Kurve *Ma*.			
	Nr.	*NaCl*	Nitril	Nr.	*NaCl*	Nitril	
Punkt *L*	1.	9·74	3·05	2.	0·6	68·68	Punkt *M*
	3.	3·98	5·94	4.	0·71	47·21	
	5.	2·15	10·45	6.	0·91	34·48	
	7.	2·14	10·69	—	—	—	
		—	—	8.	1·15	23·50	

Nr. 1 giebt die Zusammensetzung der Lösung *L* an; Nr. 2 die Zusammensetzung der Lösung *M*. 1, 3, 5, 7 sind Lösungen des Teiles *La*, 2, 4, 6 und 8 Lösungen des Teiles *Ma* der Binodalkurve (Fig. 5).

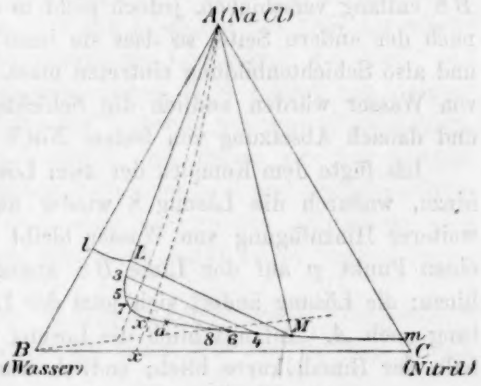


Fig. 5.

Die Lösungen 1 und 2 sind konjugierte Lösungen; ebenso 3 und 4, 5 und 6.

Die Punkte *L* und *M* sind sehr einfach zu erhalten, da man *NaCl* als feste Phase haben muss; die anderen Punkte der Binodalkurve jedoch schwieriger. Ich arbeitete dafür auf folgende Weise. Ich nahm eine Lösung von Wasser und Nitril allein, deren Zusammensetzung war: + 20 Mol Nitril auf + 80 Mol H_2O. Sei in Fig. 5 diese Lösung, welche bei 72° homogen bleibt[1]), durch *x* angegeben. Bei Hinzufügung von *NaCl* ändert diese Lösung ihre Zusammensetzung der Linie *xA* entlang von *x* nach *A*. Anfangs blieb die Lösung bei Hinzufügung von *NaCl* noch homogen; der Punkt, welcher die Zusammensetzung der neuen Lösung angab, befand sich also noch auf dem Teil xx_1 der Linie *xA*; weitere Hinzufügung von *NaCl* führte diesen Punkt jedoch innerhalb der Binodalkurve, so dass Schichtenbildung auftrat. Auf diese Weise erhielt ich Nr. 5 und 6. Nr. 3 und 4 erhielt ich auf dieselbe Weise; ich nahm aufs neue eine Lösung von Wasser und Nitril, deren

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 417 (1897).

Zusammensetzung wieder durch den Punkt x angegeben wurde, und fügte $NaCl$ hinzu, jedoch mehr als im vorigen Falle, so dass ich die Lösungen Nr. 3 und 4 erhielt. Es ist aus Fig. 5 weiter leicht einzusehen, dass bei weiterer Hinzufügung von $NaCl$ endlich die beiden Schichten L und M neben festem $NaCl$ auftreten werden. Aus Lösung Nr. 8 (siehe Tabelle und Fig. 5) habe ich auf folgende Weise Lösung 7 erhalten. Wenn ich diese Lösung bei 72° längere Zeit stehen liess, so dass Wasser verdampfte, wurde sie trübe und endlich entstand eine neue Schicht, deren Menge fortwährend zunahm. Da diese neue Schicht auf den Boden sank, war sie also eine Lösung des Teils La der Binodalkurve. Dass dieses auch geschehen muss, ist aus Fig. 5 ersichtlich; bei Verdampfen des Wassers wird Lösung 8 sich nämlich der Linie $B8$ entlang verschieben, jedoch nicht in der Richtung nach B, sondern nach der andern Seite, so dass sie innerhalb der Binodalkurve kommt und also Schichtenbildung eintreten muss. Bei genügender Verdampfung von Wasser würden endlich die Schichten L und M entstanden sein und danach Absetzung von festem $NaCl$.

Ich fügte dem Komplex der zwei Lösungen jetzt allmählich Wasser hinzu, wodurch die Lösung 8 wieder aufs neue gebildet wurde; bei weiterer Hinzufügung von Wasser bleibt sie homogen und wird durch einen Punkt p auf der Linie $B8$ angegeben. Jetzt fügte ich $NaCl$ hinzu; die Lösung ändert sich jetzt der Linie pA entlang in der Richtung nach A. Anfangs blieb die Lösung noch homogen, da sie ausserhalb der Binodalkurve blieb; endlich wurde sie trübe und schied sich nach einiger Zeit eine kleine Menge einer neuen Schicht ab, welche auf der anderen schwamm und also eine Lösung des Teils aM der Binodalkurve war; die untere Schicht war Lösung Nr. 7, welche also ganz in der Nähe des Schnittpunktes von der Geraden Ap mit der Binodalkurve liegt. Sehr zufälligerweise lag der Punkt 7 ganz in der Nähe des Punktes 5 (siehe Tab. 5).

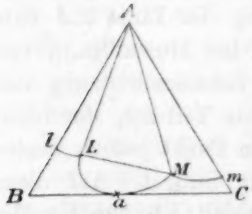


Fig. 6.

Wie aus Fig. 5 und der zugehörigen Tabelle ersichtlich ist, nähert die Binodalkurve LaM von L aus sich immer mehr und mehr der Linie BC, so dass mit steigendem Nitrilgehalt die Löslichkeit des $NaCl$ in den beiden Schichten abnimmt. Dies ist jedoch nicht bei jeder Temperatur der Fall, wie ich auch z. B. bei $\pm$ 55·5° gefunden habe. Bei dieser Temperatur hat die Isotherme eine Form, wie in Fig. 6 angegeben; der Faltenpunkt a der Binodalkurve liegt hier auf der Seite BC des Dreiecks.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Zusammensetzungen der Lösungen dieser Binodalkurve bei 55·5°.

Tabelle 6.

Untere Schicht. Kurve *La*.			Obere Schicht. Kurve *Ma*.		
Nr.	*NaCl*	Nitril	Nr.	*NaCl*	Nitril
1. Punkt *L*	9·74	2·59	2. Punkt *M*	0·41	74·8
3.	4·87	3·82	4.	0·39	60·91
5.	1·27	6·91	6.	0·28	44·79
7.	0·42	9·1	8.	0·16	35·65

Nr. 1 giebt die Zusammensetzung des Punktes *L* an, Nr. 2 die des Punktes *M*; 1, 3, 5 und 7 sind Lösungen des Teils *La*, 2, 4, 6 und 8 des Teils *Ma* der Binodalkurve. Für die Lösungen des Teils *La* nimmt also auch bei steigendem Nitrilgehalt die Löslichkeit des *NaCl* ab; auf dem Teil *aM* ist es jedoch ganz anders, und nimmt mit steigendem Nitrilgehalt die Löslichkeit des *NaCl*, obwohl nur sehr allmählich, zu.

Es sind aus den Figuren 5 und 6 und ebenso aus den anderen durch mich in dem System: Wasser, Natriumchlorid und Bernsteinsäurenitril gefundenen Isothermen noch viele Folgerungen abzuleiten; nach alle dem vorigen wird der Leser sie jedoch leicht selbst finden können.

Es sind noch verschiedene andere Systeme dreier Komponenten bekannt, wobei Entmischung auftreten kann; die meisten sind jedoch ungenügend untersucht.

So tritt z. B. nach De Forcrand auch Schichtenbildung auf in dem System $CHCl_3.H_2S$ und H_2O.

Es kann in diesem System eine feste Phase

$$CHCl_3.2\,H_2S.23\,H_2O$$

neben zwei flüssigen Phasen auftreten[1]). Die beiden flüssigen Schichten müssen also bei jeder bestimmten Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung haben. De Forcrand hat die Zusammensetzung dieser Schichten nicht weiter untersucht, wohl die Dampfphase, welche bei niedriger Temperatur beinahe allein aus H_2S und $CHCl_3$ gebildet ist, und findet, dass diese bei konstanter Temperatur eine konstante Zusammensetzung hat, unabhängig von den Mengen der verschiedenen Phasen.

Nun, es ist ganz klar, dass dieses der Fall sein muss, da hier bei konstanter Temperatur drei Komponenten in vier Phasen zusammen

[1]) De Forcrand, Ann. chim. phys. (5) **28**, 1—66 (1883).

sind, nämlich zwei flüssige Schichten, die feste Verbindung und die Dampfphase. Allein bei einer Temperaturänderung werden die beiden flüssigen Schichten und die Dampfphase ihre Zusammensetzung ändern. Dass dieses für die Dampfphase wirklich der Fall ist, hat De Forcrand experimentell gezeigt.

In einer späteren Abhandlung über die Dampfspannung in Systemen dreier Körper komme ich auf diese Erscheinungen zurück.

In allen den vorigen behandelten Fällen habe ich nur Beispiele geben können, welche sich der Isotherme der Fig. 3 anschliessen und wobei also nur ein Dreieck ALM auftritt. Isothermen, worin zwei Dreiecke auftreten, wie ich diese in meiner ersten Abhandlung (diese Zeitschrift **22**, 109 u. 112, Fig. 18 u. 21) abgeleitet habe, sind bis jetzt noch nicht bekannt.

In einer folgenden experimentellen Arbeit über das Gleichgewicht im System: Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril werde ich auch Beispiele für Isothermen dieser Art beibringen, die jedoch noch etwas verwickelter sind, da in diesem System auch drei flüssige Schichten auftreten können. (Wird fortgesetzt.)

Leiden,
Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.
Mai 1897.

Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit.

Von

W. P. Jorissen.

Einleitung.

Friedrich Mohr[1]) beobachtete, dass eine Lösung von Natriumarsenit bei Gegenwart von überschüssigem Natriumhydrocarbonat (4·95 g As_2O_3, 10 g $NaHCO_3$ zu 1 Liter) sich an der Luft nicht oxydierte. Er bemerkte aber in seiner diesbezüglichen Mitteilung: „Wenn man aber arsenigsaures Natron mit einer kleinen Menge schwefligsauren Natron versetzt und in offenen Gefässen stehen lässt, so dauert es nicht lange, dass man auch Arseniksäure in der Flüssigkeit findet. Indem das schwefligsaure Natron sich oxydiert, steckt es auch die arsenige Säure mit der Oxydationsbewegung an. Von derselben Lösung, welche ich bereits 10 Monate ohne Titerveränderung aufbewahrt hatte, brachte ich eine kleine Menge in einen Kolben und fügte einige Krystalle schwefligsaures Natron hinzu. Nach 14 Tagen gab die Lösung mit Silberlösung einen rotbraunen Niederschlag und mit Magnesiamixtur den charakteristischen grobkörnigen krystallinischen Niederschlag des arseniksauren Bittererde-Ammoniaks in reichlicher Menge."

Liebig[2]) teilt folgendes mit: „Hängt man Papierstreifen, welche mit Manganoxydulsalzlösung befeuchtet (sind) in die Luft, in welcher sich etwas gasförmige schweflige Säure befindet, so wird das Papier braun von gebildetem Hyperoxyd" und weiter: „Sie (die schweflige Säure) bewirkt, während sie selbst in Schwefelsäure übergeht, dass der daneben befindliche Körper sich ebenfalls oxydiert und dies geschieht, indem sie den Sauerstoff in ozonisierten Sauerstoff verwandelt."

Zum Schluss sei folgende Beobachtung von C. Wicke[3]) hier angeführt: „Stellt man frisch gefälltes Nickeloxydul, welches infolge des überschüssig zugesetzten Fällungsmittels eine alkalische Reaktion zeigen

[1]) Lehrbuch der chem. anal. Titriermethode, S. 271 (1855).
[2]) Chemische Briefe, S. 131 (1865).
[3]) Zeitschrift für Chemie 8, 89 (1865).

muss, unter eine Glasglocke neben schweflige Säure oder ein doppelt schwefligsaures Salz, so beobachtet man zunächst, dass die Ränder der Substanz eine braune Färbung annehmen, welche sich allmählich durch die ganze Masse des Nickeloxyduls verbreitet und zuletzt in eine schwarze übergeht und zwar infolge der Bildung von Nickelsuperoxyd."

Weil hier offenbar ein Fall von sogenannter Sauerstoffaktivierung vorliegt, untersuchte ich, ob auch hier die bei Metallen, Triäthylphosphin, Benzaldehyd und Propionaldehyd gefundene einfache Beziehung[1]) zwischen die Quantitäten absorbierter und aktivierter Sauerstoff zutreffend sei.

Die Oxydation des Natriumsulfits.

Allbekannt ist, dass eine Natriumsulfitlösung sich rasch an der Luft zu Natriumsulfatlösung oxydiert. Auch von Jodlösung soll nach Spring[2]) dieselbe Oxydation stattfinden. Weil bei den mitzuteilenden Versuchen immer der Oxydationsverlauf von Natriumsulfit- und Kaliumarsenitlösungen durch Titrieren mit Jodlösung untersucht wurde, stellte ich zur Kontrolle folgenden Versuch an. Von einer Lösung von ungefähr 1 g reines $Na_2SO_3.7H_2O$ wurden 25 ccm mittels einer Jodlösung[3]) titriert. Nötig waren 17·93 ccm = 14·8 mg Sauerstoff.

Zur selben Zeit wurden 25 ccm in den Apparat gebracht, der in dieser Zeitschrift **22,** 37 Fig. 3[4]) abgebildet ist. Das Glasgefäss C war gefüllt mit Luft, welche von Wasserdampf gesättigt war. Nach Einbringen der Lösung wurde der Hahn sofort geschlossen. Inhalt des Glasgefässes nach Abzug des Volumens der Lösung und der kleinen Menge vorher eingebrachten Wassers 72·6 ccm.

Zeit in Stunden	Manometerstand	Temp.	Barom.
0	0	13·3°	754·6 mm
$1^3/_4$	28	14·9	756·4
$16^1/_4$	122	11·1	762·5

[1]) Diese Zeitschrift **22,** 34. 54 (1897). Findet Sauerstoffaktivierung nur bei der Bildung des primären Oxydationsproduktes statt und ist dies bei Phosphor P_2O (Besson, Compt. rend. **124,** 763 (1897), so trifft auch hier die genannte Beziehung zu, weil van't Hoff (Diese Zeitschrift **16,** 413) fand, dass zwei Atome Phosphor ein Atom Sauerstoff aktivieren.

[2]) Berl. Berichte **7,** 1161 (1874): „Durch Einwirkung von Jod auf Lösungen von schwefligsauren Salzen konnten keine dithionsauren Salze erhalten werden, es wurden vielmehr durch Oxydation Sulfate gebildet".

[3]) Bereitet nach Mohr-Classen, Lehrbuch der chem. anal. Titriermethode (1896) und kontrolliert nach Crismer und Meineke, Berl. Ber. **17,** 642; Chem.-Zeitung (1895), S. 1; 1 ccm = 0·823 mg O.

[4]) Irrtümlich sind dort die Unterschriften von Fig. 2 und Fig. 3 verwechselt.

Zeit in Stunden	Manometerstand	Temp.	Barom.
42	116	14·6	754·5
66	127	13·3	760·7
162	133	12·1	763·5

Absorbiert war also nach 66 Stunden 10·39 ccm, nach 162 Stunden 10·38 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm oder 14·9 mg. Die Übereinstimmung mit dem beim Titrieren gefundenen Werte ist gut.

Die Sauerstoffaktivierung mittels Natriumsulfit.

Anknüpfend an Mohrs Versuche sind diese quantitativ wiederholt.

Erste Versuchsreihe. Ungefähr 5 g reines aus Salzsäure krystallisiertes[1]) Arsentrioxyd wurde in Kaliumhydrokarbonatlösung (25 g $KHCO_3$) unter Erwärmung gelöst; nach Abkühlen wurde noch 20 g $KHCO_3$ zugegeben und verdünnt zu ein Liter[2]). Der Titer wurde festgestellt mittels einer Jodlösung[3]) (1 ccm = 0·815 mg *O*). In jede von drei Flaschen von ungefähr 1 Liter Inhalt: *A*, *B* und *C*, welche mit Glasstöpseln geschlossen werden konnten, wurden 100 ccm der Arsenlösung gebracht. In *A* wurde sodann 25 ccm Wasser zugefügt, in *B* und *C* 25 ccm einer Natriumsulfitlösung, welche ungefähr 2 g $Na_2SO_3.7H_2O$ in 100 ccm enthielt. Der Titer der Natriumsulfitlösung, sowie die der Lösungen in den Flaschen, wurde jetzt schnell bestimmt. Die Flaschen wurden sodann in einem Thermostaten auf ungefähr 45° erhitzt und nach und nach untersucht mittels Titrierens von immer 10 ccm.

Zeit in Tagen	A.	B.	C.
	10 ccm = ccm Jodlösung		
0	8·0	10·9	10·9
2	8·0	8·2	8·1
5	8·0	5·1	4·7
7	8·0	4·7	4·5

10 ccm der Natriumsulfitlösung brauchten 14.3 ccm Jodlösung. Also war der berechnete Anfangstiter in *B* und *C* $8{\cdot}0 + 14{\cdot}3 \cdot \frac{25}{125} = 10{\cdot}9$, in Übereinstimmung mit dem gefundenen.

War hier vom Natriumsulfit, wie bei den früher untersuchten Substanzen[4]), ebensoviel Sauerstoff aktiviert als absorbiert, so hätte der

---

[1]) Rose, Pogg. Ann. **35**, 481.

[2]) Mohr-Classen, l. c.

[3]) Eine andere Lösung als obengenannte.

[4]) Metallen, Triäthylphosphin, Propion- und Benzaldehyd: Diese Zeitschrift **22**, 44. 48. 50. 58.

Titer von *B* und *C* nur auf 8·0 — (10.9 — 8·0) = 5·1 ccm herabsinken und konstant werden müssen. Dies war aber nicht der Fall. Es wurde jetzt an die Möglichkeit gedacht, dass in den Flaschen *B* und *C* die anwesende Quantität Kaliumhydrokarbonat nicht genügte, um das Kaliumarsenit gegen die Einwirkung des gewöhnlichen, nicht aktivierten Sauerstoffs zu beschützen. In Flasche *C* wurde darum noch 5 g $KHCO_3$ gebracht und nach Auflösen der Titer bestimmt. Dieser war 4·35. Nach zwei Tagen auf 45° erwärmt zu sein, war er derselbe geblieben.

Zweite Versuchsreihe. Zu $^1/_2$ Liter der Kaliumarsenitlösung wurde noch 30 g $KHCO_3$ gefügt und übrigens wie oben gehandelt. 10 ccm Sulfitlösung = 14·05 ccm Jodlösung. Temperatur 40° ungefähr.

Zeit in Tagen	A.	B.	C.
		10 ccm = ccm Jodlösung	
0	7·55	10·2	10·3
2	—	7·5	7·6
5	—	4·9	4·95
7	—	4·55	4·5
9	—	4·5	4·5
11	7·55	4·55	4·5

Anfangstiter in *B* und *C* berechnet $7{\cdot}55 + 14{\cdot}05\,\frac{25}{125} = 10{\cdot}4$, gefunden 10·2 und 10·3.

Endtiter berechnet 7·55 (10·4 — 7·55) = 4·7 ccm; gefunden 4·55 und 4·5.

Dritte Versuchsreihe. Diese wurde angefangen, als die zweite zwei Tage im Gange war. In 150 ccm der Kaliumarsenitlösung wurde noch 20g $KHCO_3$ gelöst und 100 ccm davon in einer Flasche mit 25 ccm. Natriumsulfitlösung und Luft auf ungefähr 40° erwärmt.

Zeit in Tagen	Titer (Flasche D.)
0	9·8
3	6·35
5	4·95
7	4·6
9	4·6

10 ccm Natriumsulfitlösung = 13·55 ccm Jodlösung. Berechneter Endtiter $9{\cdot}8 - 2.13{\cdot}55\,\frac{25}{125} = 4{\cdot}4$ ccm; gefunden 4·6 ccm.

Vierte Versuchsreihe. Ungefähr 2·5 g reines Arsentrioxyd wurde mit 10 g Kaliumhydrokarbonat und Wasser bis zum Auflösen erwärmt;

[1]) Eine Fehlerquelle liegt immer in der schnellen Oxydation der Natriumsulfitlösung, wenn Kaliumarsenit und Kaliumhydrokarbonat noch nicht anwesend sind.

75 g Hydrokarbonat wurde noch zugefügt und die Lösung zu $^1/_2$ Liter verdünnt. Die Versuchsreihe wurde wie oben ausgeführt. Temperatur 45° ungefähr.

	A.	B.	C.
	100 ccm Arsenitlösung + 25 ccm Wasser	100 ccm Arsenitlösung + 25 ccm Sulfitlösung	100 ccm Arsenitlösung + 25 ccm Sulfitlösung
Zeit in Tagen		10 ccm = ccm Jodlösung	
0	7·7	10·45	10·50
2	7·75	8·1	8·3
5	7·7	6·2	6·25
8	7·7	5·6	5·45
10	7·7	5·4	5·25
12	7·75	5·2	5·1
14	7·7	5·15	5·05
16	7·7	5·0	5·0
19		5·0	

Endtiter berechnet $7{\cdot}7 - (10{\cdot}45 - 7{\cdot}7) = 4{\cdot}95$ ccm; gefunden 5·0 ccm.

Die letzten drei Versuchsreihen ergeben, dass Natriumsulfit bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff aktiviert als es selbst aufnimmt, in Übereinstimmung also mit dem bei Metallen, Triäthylphosphin und Aldehyden gefundenen.

Kesslers induzierte Sauerstoffübertragung.

Kessler[1]) bringt, ohne eine erklärende Hypothese[2]) anzuführen, die Vorgänge der Sauerstoffaktivierung mit einigen anderen Oxydationserscheinungen, unter einen Gesichtspunkt zusammen. Er sagt:

---

[1]) Pogg. Ann. **119**, 218 (1863).

[2]) R. Ihle (diese Zeitschr. **22**, 117. 118), der die „sogenannte Autoxydation" von Metallen vom elektrischen Standpunkt aus studierte, äussert die Vermutung, dass bei der Autoxydation des Triäthylphosphins und der Aldehyde Wasserstoffsuperoxyd entstehe (bei der des Phosphors werden bekanntlich Ozon und Wasserstoffsuperoxyd gebildet) und damit die Aktivierung des Sauerstoffs in Verbindung stehe.

A. Bach (Compt. rend. **124**, 951 (1897)) sagt: „L'étude des phénomènes d'oxydation lente m'a conduit à la conclusion que la transformation de l'oyygène passif en oxygène actif peut s'effectuer par l'intermédiaire des peroxydes qui prennent naissance dans l'oxydation des matières facilement oxydables." Er fasst also die intermediäre Substanz allgemeiner als Herr Ihle auf.

Unter den von Herrn Bach untersuchten Substanzen befinden sich auch Acet- und Benzaldehyd, welche nach Schönbein und Ludwig Sauerstoff im übertragbaren Zustand enthalten mögen (vergl. Diese Zeitschrift **22**, 46. 47). Ob wirklich bei Anwesenheit von Indigo etc. bei der Oxydation von genannten Substanzen intermediär Peroxyd auftritt, ist noch fraglich.

„Seyen R_α und R_β zwei Reduktionsmittel (oxydirbare Stoffe), O_α und O_β zwei Oxydationsmittel (reducirbare Stoffe)[1]) von solcher Beschaffenheit, dass unter gewissen gleichartigen Bedingungen R_α mit O_α sich leicht, R_β mit O_β sich schwieriger oder gar nicht zerlege. Bringen wir dann unter jenen Bedingungen die vier genannten Stoffe zusammen, und finden, dass nun die Zersetzung zwischen R_β und O_β erleichtert wird, so werden wir diese ansehen können als inducirt durch die zwischen R_α und R_β stattfindende Zerlegung. Meistentheils, namentlich so weit die mir bis jetzt über solche Vorgänge bekannt gewordenen Beobachtungen reichen, specialisirt sich der bezeichnete allgemeine Fall der inducirten Sauerstoffübertragung dahin, dass entweder O_α mit O_β oder R_α mit R_β identisch ist. Zur leichteren Unterscheidung will ich den ersten Fall mit „inducirte Oxydation", den zweiten mit „inducirte Reduktion" benennen".

Was die induzierte Oxydation anbelangt, citiert er einige Beobachtungen von Schönbein, Bopp, Tuttle, Péligot, Girard, Péan de St. Gilles und ihm selbst, wobei nur zwei Fälle sich beziehen auf $O_\alpha = O_\beta =$ Sauerstoff, die anderen auf $O_\alpha = O_\beta =$ Übermangansäure, Chromsäure oder Chlorsäure. Offenbar gehören meine (und die von mir citierten[2])) Versuche von beiden vorigen und dieser Abhandlung zu der „induzierten Oxydation" mit $O_\alpha = O_\beta =$ Sauerstoff[3]).

Von Victor Meyer, M. v. Recklinghausen und H. Hirtz[4]) sind Versuche publiziert über die Oxydation von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Kaliumpermanganatlösung, welche ergaben, dass ungefähr ebensoviel Sauerstoff im freien Zustande auftrat als zur Oxydation der Gase gebraucht wurde. Interessant wäre es nun zu untersuchen, ob eine Mischung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd und einem anderen Gase, welches nicht von Permanganat, sondern wohl von kräftigern Oxydationsmitteln oxydiert wird, beim Schütteln mit Permanganatlösung oxydiert wird und ob jetzt kein freier Sauerstoff entsteht.

---

[1]) „Mit Einschluss des Sauerstoffs, insofern dieser, indem er zur Oxydation verbraucht wird, selbst zu Null reducirt wird."

[2]) Zu diesen sind noch hinzuzufügen die Versuche von Leeds, Journ. Americ. Chem. Soc. **1**, 442 (1879); Chem. News (1883), S. 25. — Baumann, Berl. Ber. **16**, 2147 (1883); **17**, 283 (1884).

[3]) Über quantitative Versuche betreffend $O_\alpha = O_\beta =$ Übermangansäure etc. hoffe ich bald berichten zu können.

[4]) Berl. Ber. **29**, 2849. 2828 (1896).

Rotterdam, 5. Juli 1897.

Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. II.

Von

B. Kuriloff.

(Mit 3 Figuren im Text.)

β-Naphtol und Pikrinsäure.

In meiner früheren Abhandlung: „Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte“[1]) habe ich die Reaktion zwischen Pikrinsäure und β-Naphtol besprochen. Ich habe damals schon die Bildung des β-Naphtolpikrats, d. h. einer Verbindung aus 1 Mol $C_{10}H_7OH$ und 1 Mol $C_6H_2(NO_2)_3OH$, in der wässerigen Lösung bewiesen. Bei der vorliegenden Untersuchung kam ich in die Lage, diese Verbindung noch näher charakterisieren zu müssen.

Wenn man Pikrinsäure mit β-Naphtol in Pulverform vermischt, so beobachtet man schon bei gewöhnlicher Temperatur den Übergang der gelben Farbe der Pikrinsäure in die rote der Verbindung. Aus einer Lösung der Bestandteile in Äther oder in Benzol krystallisiert die Verbindung in nadelförmigen intensiv roten Krystallen aus. Zur Darstellung des reinen Präparats wurden äquivalente Mengen Pikrinsäure und β-Naphtol in Äther gelöst und die Lösungen vermischt.

Das β-Naphtolpikrat schied sich sehr schnell beim Verdunsten des Äthers ab. Nach Absaugen der Mutterlauge wurden die Krystalle durch die Bestimmung des Gehaltes an Pikrinsäure analysiert. Zur Titration von 0·2060 g Substanz wurde 17·10 ccm Barytwasser (0·03218-norm.) verbraucht, was einem Gehalt von 60·61% an Pikrinsäure entspricht. Nach der Theorie enthält die Verbindung gemäss der Formel $C_{10}H_7OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$ 61·39% Pikrinsäure ($C_{10}H_7OH = 144$ und $C_6H_2(NO_2)_3OH = 229$). Die Übereinstimmung kann als eine befriedigende betrachtet werden.

Bei Erwärmung in einem offenen Gefässe findet ein Übergang der roten Farbe der Verbindung in eine schwarze statt, bevor die Schmel-

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 90.

zung eintritt. Die Ursache dieser Änderung liegt in der leichten Oxydation des β-Naphtols unter der Wirkung der atmosphärischen Luft. Darum geschahen die Bestimmungen der Schmelztemperatur in zugeschmolzenen Röhren. Unter diesen Bedingungen ist die oxydierende Wirkung gering und zwar ergaben Präparate, welche auf verschiedene Weise dargestellt waren, Schwankungen in der Schmelztemperatur zwischen 157°—158°. Die nähere Untersuchung der Verhältnisse zwischen den Bestandteilen vom Standpunkte der Phasenregel musste also zeigen, ob nur eine Verbindung in molekularen Verhältnissen eintritt oder auch andere Zusammensetzung möglich ist.

Die Bestimmungen der Löslichkeiten wurden nach derselben Methode, wie früher bei der Untersuchung der Verbindung zwischen Triphenylmethan und Benzol ausgeführt[1]). Die Bestimmungen wurden von der Schmelztemperatur der Pikrinsäure bis zur Schmelztemperatur des β-Naphtols verfolgt. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate und zwar enthält die erste Spalte die Menge der Pikrinsäure in g, die zweite die des β-Naphtols, die dritte die Zahl der Mol. Pikrinsäure auf 100 Mol $C_{10}H_7OH$ und $C_6H_2(NO_2)_3OH$ und die vierte die Temperaturen, bei welchen die betreffenden Lösungen eben mit dem Bodenkörper gesättigt sind und sich also im Gleichgewicht befinden.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	122·2
2.	2·2296	0·0647	95·6	117·0
3.	3·1089	0·3095	86·4	118·0
4.	2·3762	0·2552	85·4	120·2
5.	2·2878	0·6158	70·2	146·0
6.	3·1089	1·1634	62·9	151·0
7.	0·7330	0·4363	51.4	156·4
8.	0·8675	0·5449	50·0	157·0
9.	2·2615	1·4267	49·9	157·0
10.	0·5106	0·5914	35·2	150·8
11.	0·4978	1·0387	23·1	136·4
12.	0·3714	1·6494	12·4	127·0
13.	0·0916	1·1266	4·87	117·0
14.	—	—	0	121·0

Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 war als Bodenkörper Pikrinsäure, bei denjenigen Nr. 13 und 14 β-Naphtol und bei allen anderen β-Naphtolpikrat zugegen.

Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot und daher geschahen die Bestimmungen des Moments, in welchem die letzten Krystalle verschwanden,

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 547.

auf folgende Weise. Bei der Temperatur z. B. 120° konnte man noch die Krystalle beobachten; bei höherer Temperatur, z. B. 121°, sah man dieselben aber nicht mehr. Jetzt war die Frage, ob die Krystalle wirklich bei dieser Temperatur verschwanden, oder ob vielleicht noch eine kleine Menge übrig blieb, welche wegen der Färbung der Flüssigkeit nicht beobachtet werden konnte. Erniedrigen wir jetzt die Temperatur auf 0·5°. Wenn eine kleine Menge der Krystalle vorhanden wäre, so würde sich bei einer solchen Erniedrigung der Temperatur eine so grosse Menge der Krystalle abscheiden, dass sie sich leicht beobachten lassen könnten. Wenn dies nicht der Fall war und alle Krystalle verschwunden waren, so konnte man die Temperatur auf 1°—2° und mehr erniedrigen, ohne Krystallisation hervorzurufen.

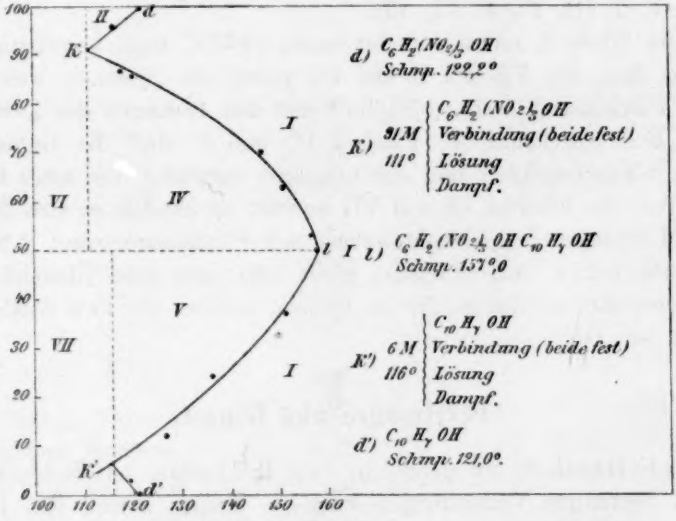


Fig. 1.

Die Kurve $dklk'd'$ (Fig. 1), die nach den Daten der Tabelle konstruiert ist (*Ox*-Temperaturen, *Oy*- die Zahl der Mol der Pikrinsäure auf 100 Mol $C_{10}H_7OH$ und $C_6H_2(NO_2)_3OH$) lässt die Erscheinungen auf folgende Weise interpretieren.

Die Punkte d und d' stellen die Schmelzpunkte der Bestandteile des Systems dar, die Punkte K und K' sind zwei Quadrupelpunkte. Im Punkte K (111° und 91 Mol Pikrinsäure) koëxistieren: a. Pikrinsäure-fest, b. β-Naphtolpikrat-fest, c. die Lösung und d. der Dampf; im Punkte K' (116° und 6 Mol Pikrinsäure) koëxistieren auch vier Phasen: a. β-Naphtol-fest, b. β-Naphtolpikrat-fest, c. die Lösung und d. der Dampf.

Der Zweig dk ist also die Schmelzkurve der Pikrinsäure beim Zufügen des β-Naphtols und der Zweig $d'k'$ die Schmelzkurve des β-Naphtols beim Zusatz der Pikrinsäure. Ausgehend von den Quadrupelpunkten beim weiteren Zusatz von β-Naphtol, event. Pikrinsäure lassen wir eine von diesen Bestandteilen als feste Phase verschwinden und gelangen auf die Kurve klk', die eine Löslichkeitskurve der Verbindung realisiert, der Ast kl, der reicher an Pikrinsäure, und $k'l$, der reicher an β-Naphtol ist. Diese Kurve zeigt, dass nur eine Verbindung zwischen β-Naphtol und Pikrinsäure und zwar in äquimolekularen Verhältnissen besteht. Der äusserste Punkt l stellt die Schmelztemperatur der Verbindung dar.

Die Kurve $dklk'd'$ teilt das Feld der Fig. 1 (s. die Figur) in 7 Gebiete: I, II, III, IV, V, VI, VII.

Die Fläche I, rechts von der Kurve $dklk'd'$ stellt ungesättigte Lösungen dar, die Flächen II und III geben die Systeme, welche aus fester Pikrinsäure, event. β-Naphtol und den Lösungen der Zweige kd, event. $k'd'$ bestehen. Die Flächen IV und V sind die Gebiete des festen β-Naphtolpikrats und der Lösungen entweder des Astes kl oder $k'l$. Was die Flächen VI und VII betrifft, so handelt es sich hier um feste Mischungen aus β-Naphtolpikrat und Pikrinsäure, event. β-Naphtol.

Eine solche Darstellungsart giebt also eine gute Übersicht über Gleichgewichtsverhältnisse für ein System, welches aus zwei Stoffen aufgebaut ist.

Pikrinsäure und Benzol.

J. Fritzsche[1]) hat gefunden, dass Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen bestimmte Verbindungen eingeht. Reines Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8% bis 10% Pikrinsäure; aus einer heiss gesättigten Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation glänzender hellgelber Krystalle, einer Verbindung gleicher Äquivalente von Pikrinsäure und Benzol $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_6H_6$, welche in einer Atmosphäre von Benzol durchsichtig bleiben, an der Luft aber augenblicklich Benzol verlieren. Nach Sokoloffs Bestimmungen gehören die Krystalle dieser Verbindung dem rhombischen System an. Die Verbindung schmilzt nach Fritzsche zwischen 85° und 90° zu einem hellgelben Liquidum; in Alkohol und Äther soll sie ohne Zersetzung löslich, jedoch nicht daraus umkrystallisierbar sein.

[1]) Petersb. Akad. Bull. **16**, 150; J. B. (1857), 456.

Die Untersuchung der Löslichkeit wurde von mir bis zur Schmelztemperatur der Pikrinsäure (122.2°) durchgeführt. Bei höheren Temperaturen diente dieselbe Methode, wie im Falle des Triphenylmethans[1]), ich beobachtete also bei fortwährendem Schütteln und langsamer Temperatursteigung den Moment, bei dem die letzten Krystalle der Lösung bestimmter Zusammensetzung verschwanden. Wie früher wurde jede Bestimmung 2—3 mal wiederholt. Die Resultate giebt die folgende Tabelle, und zwar enthält die erste Kolumne die Menge der Pikrinsäure in g, die zweite diejenige des Benzols, die dritte die Zahl der Mol Pikrinsäure auf 100 Mol Pikrinsäure und Benzol und die vierte die entsprechenden Temperaturen:

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	122·2
2.	1·0995	0·0419	89·9	116·0
3.	0·6184	0·0402	84·5	111·0
4.	0·8584	0·1705	63·2	95·1
5.	2·9636	0·7725	56·6	88·8
6.	0·8144	0·2592	52·2	86·4
7.	1·0532	0·3320	51·9	85·6
8.	1·1529	0·3751	51·1	85·1
9.	1·2278	0·4396	48·8	83·8
10.	4·6416	1·7035	48·1	82·8
11.	0·8543	0·3422	45·9	81·4
12.	0·3186	0·1796	37·6	77·0
13.	0·4994	0·6707	20·2	67·0
14.	0·5436	2·2506	7·59	40·4
15.	0·3576	2·0168	5·69	34·9

Weitere Versuche der Löslichkeitsbestimmung wurden nach der gewöhnlichen Methode durchgeführt: die bestimmte Menge der Lösung wurde analysiert, als nach genügend langem Rühren, event. Schütteln, der Gehalt an Pikrinsäure nicht mehr zunahm.

16.	0·1349	2·1404	2·10	15·0
17.	4·619	88·10	1·74	10·0

Um das Verhalten von der Schmelztemperatur der Pikrinsäure bis zu derjenigen des Benzols zu verfolgen, fehlte es noch an Bestimmungen der Schmelzpunkterniedrigung des Benzols bei Zusatz der Pikrinsäure. Es liegen hier die Beobachtungen von Auwers vor[2]), nach denen die

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 547.

[2]) Diese Zeitschr. **12**, 696. Die Daten von Auwers sind folgende:

g des Lösungsmittels	Menge der zugefügten Pikrinsäure	Temperatur-Erniedrigung	Molekular-Gewicht
15	0·0648	0·112	189
15	0·2260	0·355	208
15	0·5312	0·790	220

Pikrinsäure in Benzol-Lösung sich normal verhält. Zum Beispiel hat der Verfasser beim Zufügen von 0·5312 g Pikrinsäure die Erniedrigung der Schmelztemperatur 0·79° erhalten, woraus das Molekulargewicht gleich 220 anstatt 229 folgt. Zur Kontrolle habe ich auch die Bestimmung der Schmelzpunkterniedrigung des Benzols durch Zusatz von Pikrinsäure durchgeführt. Die Schmelztemperatur erniedrigt sich auf 0·250° beim Zufügen von 0·2454 g Pikrinsäure zu 22·0 g Benzol. Die Zusammensetzung der Lösung ist also 0·378 Mol Pikrinsäure (auf 100 Mol Pikrinsäure und Benzol), woraus das Molekulargewicht 218·7 folgt.

Wenn wir jetzt die erhaltenen Zahlen für die Löslichkeit und für Schmelzpunktserniedrigung aufzeichnen (*Ox*- die Temperaturen und *Oy*- die Zahl der Moleküle Pikrinsäure auf 100 Mol der beiden Körper), so können wir leicht nähere Kenntnisse vom Charakter der Erscheinungen gewinnen (Fig. 2). Die Äste dk und $d'k'$ stellen die Schmelzkurve von Pikrinsäure, bez. Benzol bei Zusatz von Benzol, bez. Pikrinsäure dar. Der Zweig kk' muss also die Kurve der Löslichkeit der Verbindung darstellen, d. h. der Bodenkörper muss die Zusammensetzung der Verbindung haben. Dieses letzte Resultat konnte ich auf folgende Weise prüfen. Die Pikrinsäure wurde mit überschüssigem Benzol in ein Rohr, das mit zwei Kugeln an den Enden versehen war, gethan. Die genommene Substanz liess ich zuerst in einem Ende des Rohres bei der betreffenden Temperatur schmelzen (das ganze Rohr hatte dabei dieselbe Temperatur). Nach dem Abkühlen und Auskrystallisieren des Bodenkörpers wurde das Rohr centrifugiert; dadurch wurde die Lösung in das andere Ende des Rohres abgeschleudert und also der Bodenkörper abgetrennt. Nach 2—3 maliger Wiederholung dieses Versuchs ist es gelungen, ziemlich trockene Krystalle des Bodenkörpers zu gewinnen. Nach der Analyse enthält die Substanz in 1·3842 g 0·3643 g Benzol, d. h. 26·3% statt des theoretischen Wertes 25·4% für die Verbindung 1 Mol Pikrinsäure auf 1 Mol Benzol.

Das Kurvensystem $kdk'd'$ entspricht hier einem anderen Typus als in den obigen Beispielen (Triphenylmethan + Benzol, Pikrinsäure + β-Naphtol). Dort hatten wir neben den zwei Schmelzkurven der Komponenten eine Schmelzkurve für die Verbindung mit zwei Ästen, welche den beiden vorigen Kurven in zwei Erstarrungspunkten begegnen.

Jetzt haben wir einen anderen Typus, der bei organischen Verbindungen noch nicht beobachtet wurde: von der Schmelzkurve der Verbindung haben wir nur einen Ast, also bestehen nur die gesättigten Lösungen mit dem Überschuss des einen und nicht des anderen Bestandteils. Die Besonderheit dieses Typus charakterisiert sich dadurch,

dass der eine bekannte Ast gerade bis zur Übergangstemperatur läuft, also Übergangspunkt und Schmelzpunkt zusammenfallen. Diese Besonderheit wurde bis jetzt noch nicht beobachtet und scheint äusserst selten zu sein. Es ist sogar die Frage, ob genauere Untersuchungen nicht zeigen würden, dass solches Zusammenfallen nur scheinbar ist. Bezeichnen wir jetzt beide feste Phasen (Verbindung, Pikrinsäure) durch S_1 und S_2, die Lösung durch L, so ist in einem Erstarrungspunkte (abgesehen von der Dampfphase) die Umwandlung

$$S_1 + S_2 \rightleftarrows L. \qquad (1)$$

Daraus folgt, dass bei Wärmeabfuhr die Lösung stets total erstarrt, bei Wärmezufuhr entsteht entweder $S_1 + L_1$ oder $S_2 + L$; dieses hängt von den Mengenverhältnissen $\frac{S_1}{S_2}$ ab, und wir gelangen entweder auf die Schmelzkurve der Komponente oder auf diejenige der Verbindung.

In einem gewöhnlichen Übergangspunkte findet die Umwandlung nach der Gleichung statt

$$S_1 \rightleftarrows S_2 + L \qquad (2)$$

und es hängt von den ursprünglichen Mengenverhältnissen $\frac{S_2}{L}$ ab, ob die Lösung bei Wärmeabfuhr total zu $S_1 + S_2$ erstarrt, oder ob man auf die Kurve des Systems $S_1 + L$ übergeht. Bei Wärmezufuhr würde aus System $S_1 + S_2$ sowohl wie aus $S_1 + L$ das neue System $S_2 + L$ entstehen.

In dem besonderen Falle, den wir gefunden haben, kann die Umwandlung nur in der Schmelzung von S_1 bestehen, also nach der Gleichung

$$S_1 \rightleftarrows L,$$

wobei S_2 ungeändert bleibt; daraus folgt dass bei Wärmeabfuhr aus dem System $S_2 + L$ **stets** $S_2 + S_1$ entsteht, was bei der Umwandlung nach Gleichung (2) nicht notwendig war. Es findet also totale Erstarrung statt, unabhängig von den Verhältnissen, in welchen S_2 und L zugegen sind. Ich habe diese Besonderheit auf folgende Weise geprüft und zur selben Zeit die Übergangstemperatur möglichst genau bestimmt.

Ich nahm ein Gemisch von Pikrinsäure und Benzol, dessen Gehalt 56·4 Mol Pikrinsäure auf 100 Mol der totalen Menge entsprach, und schmolz dasselbe in ein Kugelrohr mit einem kurzen Normalthermometer (Teilung $^1/_5{}^0$) ein. Dieses Kugelrohr habe ich in einem Wasserbade erwärmt und bei fortwährendem Steigen, event. Sinken der Temperatur die Temperaturen im Bad und im Innern des Kugelrohrs unter Berücksichtigung des Aggregatzustandes des Gemisches beobachtet.

Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Beobachtung dar und zwar enthält die erste Spalte die äussere, die zweite die innere Tem-

peratur (d. h. die Temperatur der Substanz) und die dritte den Aggregatzustand des Systems.

Nr.	I.	II.	III.
1.	89·7	90·0	flüssig
2.	86·5	88·4	flüssig
3.	85·6	87·2	flüssig
4.	85·2	87·0	flüssig
5.	84·0	86·0	Erscheinen der Krystalle
6.	83·6	87·0	" " "
7.	83·2	86·0	" " "
8.	82·6	85·0	" " "
9.	82·0	84·8	" " "
10.	82·0	84·2	Keine Flüssigkeit mehr
11.	81·9	84·0	" " "
12.	82·3	84·2	" " "
13.	82·0	84·0	" " "
14.	81·5	83·9	" " "

Jede Bestimmung wurde nach je zwei Minuten und unter fortwährendem Schütteln der Substanz ausgeführt. Die Temperatur der Substanz blieb bei fortwährender Wärmeabfuhr das erste Mal kurze Zeit (Nr. 5, 6 und 7), als die Krystallisation anfing, und das zweite Mal (Nr. 8, 9, 10, 11, 12 und 13) längere Zeit konstant, als die totale Erstarrung stattfand. Dieser letzte Punkt muss also der Übergangstemperatur K entsprechen und wirklich bekommen wir Schwankungen zwischen 84·0—84·5°, während die Kurve $dkd'k'$ ergiebt, dass dieser Punkt bei 84·3° liegen muss.

Die Zusammenfassung (Fig. 2) der gewonnenen Resultate giebt also folgende Übersicht der Gleichgewichtsverhältnisse im betreffenden Falle: von 5·03° bis zu 4·15° und der Zusammensetzung mit 1·33 Mol Pikrinsäure läuft die Schmelzkurve des Benzols. Punkt k' ist ein Quadrupelpunkt, wo vier Phasen koëxistieren: die Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3OHC_6H_6$-fest, C_6H_6-fest, die Lösung und der Dampf. Vom Punkt k' an verschwindet eine Phase Benzol-fest und wir gelangen auf die Schmelzkurve der Verbindung, diese hat nur einen Ast mit Überschuss des flüchtigeren Teiles. Punkt k ist auch ein Quadrupelpunkt und gleichzeitig der Schmelzpunkt der Verbindung. Vom Punkte k an, d. h. von der Temperatur 84·3° und Zusammensetzung mit 50 Mol Pikrinsäure verschwindet eine Phase, nämlich die feste Verbindung, und wir gelangen auf die Schmelzkurve der Pikrinsäure, längs dieser koëxistieren Pikrinsäure-fest, Lösung und Dampf, also drei Phasen für zwei Stoffe.

In meiner früheren Abhandlung, über die Gleichgewichtsverhält-

nisse zwischen Triphenylmethan und Benzol[1]), habe ich gezeigt, dass die Bestimmung der Siedepunktserhöhung des Benzols beim Zusatz des Triphenylmethans ergiebt, dass Triphenylmethan sich normal verhält. Im vorliegenden Falle habe ich auch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung durchgeführt. Die folgende Tabelle stellt die Resultate der Beobachtungen dar und zwar enthält die erste Spalte die Menge der zugefügten Pikrinsäure zu 44·05 g Benzols, die zweite die Siedepunktserhöhung und die dritte das berechnete Molekulargewicht der Pikrinsäure in Benzol ($k = 2670$).

Nr.	I.	II.	III.
1.	0·5412	0·160	205·0
2.	1·7554	0·407	261·4
3.	2·2100	0·551	243·0
4.	2·6982	0·590	259·9
5.	3·4690	0·785	267·8
6.	4·6028	1·055	264·4

Aus diesen Zahlen, welche unregelmässig schwanken, geht hervor, dass die Pikrinsäure sich normal in Benzol verhält, also ganz analog, wie im früher untersuchten Falle das Triphenylmethan. Jetzt können wir schon im allgemeinen sagen, dass die Neigung zur Bildung der Verbindungen zwischen der betreffenden Substanz und dem Lösungsmittel durch die Bestimmungen der Depression, event. Siedepunktserhöhung nicht nachweisbar ist.

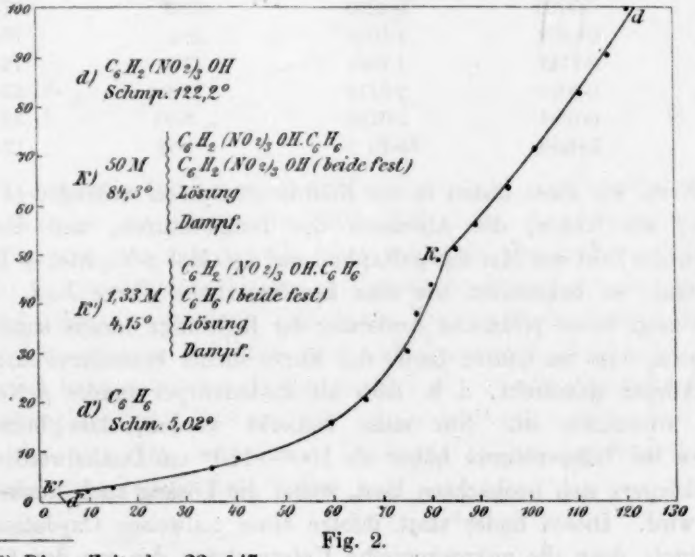


Fig. 2.

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 547.

β-Naphtol und Benzol.

Zwischen β-Naphtol und Benzol ist keine Verbindung bekannt und folgende Untersuchung hat dieses Resultat bestätigt. Nichtsdestoweniger habe ich ausführliche Bestimmungen der Löslichkeit unternommen, da eine nähere Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse für die später kommenden Untersuchungen der Systeme aus drei Stoffen: Pikrinsäure, β-Naphtol und Benzol unentbehrlich sein werden.

Die Bestimmungen der Löslichkeit bei höheren Temperaturen wurden nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt und bei niederen Temperaturen nach der gewöhnlichen Löslichkeitsbestimmungsmethode. (Versuch Nr. 11.) Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und zwar enthält die erste Kolumne die Menge des β-Naphtols in g, die zweite diejenige des Benzols, die dritte die Zahl der Mol des β-Naphtols auf 100 Mol Benzol + β-Naphtol, die vierte die entsprechenden Temperaturen, bei welchen die Lösungen mit der festen Phase im Gleichgewicht sind.

Nr.	I.	II.	III.	IV.
1.	—	—	100	121·0°
2.	0·6404	0·0923	79·0	112·5
3.	0·6717	0·1440	71·6	106·5
4.	0·6294	0·3170	51·8	95·3
5.	1·3106	0·8754	44·8	89·8
6.	0·5010	0·4200	39·3	87·0
7.	0·6894	1·1019	25·1	77·4
8.	0·7147	1·7801	17·8	71·5
9.	0·8023	2·5413	14·6	67·0
10.	0·1394	2·0198	3·60	32·5
11.	3·0330	88·10	1·83	12·0

Wenn wir diese Daten in ein Koordinatensystem auftragen (Fig. 3) (worin, wie früher, die Abscissen die Temperaturen, und die Ordinaten die Zahl der Mol das β-Naphtol auf 100 Mol β-Naphtol + Benzol bedeuten), so bekommen wir eine kontinuierliche Kurve *kod*. Diese Kurve zeigt keine plötzliche Änderung der Richtung; daraus kann man schliessen, dass im ganzen Laufe der Kurve nichts besonderes mit dem Bodenkörper geschieht, d. h. dass als Bodenkörper immer β-Naphtol selber vorhanden ist. Nur muss bemerkt werden, dass beim Erwärmen bei Temperaturen höher als 100°—110° ein Dunkelwerden des Bodenkörpers sich beobachten lässt, wobei die Lösung auch dunkel gefärbt wird. Dieses findet statt infolge einer teilweisen Oxydation des β-Naphtol; denn die mikroskopische Untersuchung der aus der Lösung

sich abscheidenden Krystalle liess keine besondere Änderung in der krystallinischen Struktur des β-Naphtol bemerken.

Nach Bestimmungen von Paterno[1]) ist das Molekulargewicht des β-Naphtols in Benzol 143—153, besitzt also den normalen Wert. Demzufolge kann man die Schmelzkurve des Benzols beim Zufügen von β-Naphtol konstruieren und der Durchschnittpunkt dieser Kurve kd' und der Löslichkeitskurve kod den kryohydratischen Punkt k bestimmen, Der kryohydratische Punkt liegt in diesem Falle beim Gehalt 1·03 Mol und 4·33° und hier koëxistieren vier Phasen: Benzol-fest, β-Naphtol-fest, Lösung und Dampf.

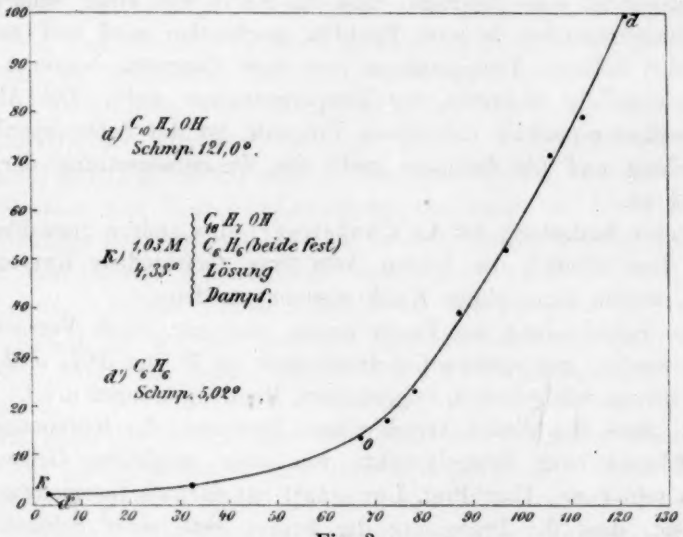


Fig. 3.

Die Gestalt der Kurve ist sehr eigentümlich: vom kryohydratischen Punkte k bis zur Temperatur 60°—70° steigt die Löslichkeitskurve sehr langsam mit dem Gehalt, aber weiterhin, bei höheren Temperaturen, entspricht einer kleinen Änderung im Gehalt ein sehr schneller Zuwachs der Temperatur. Das ganze Kurvensystem besteht nur aus einer Schmelzkurve kd' und einer Löslichkeitskurve kod oder einfach aus zwei Schmelzkurven, da die Kurve kod sich als eine Schmelzkurve von β-Naphtol beim Zufügen von Benzol betrachten lässt, und haben wir hier also den einfachsten Typus der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen zwei organischen Stoffen.

[1]) Gazz. chim. **19** (1889).

Zum Schluss scheint es nicht überflüssig zu sein, einige allgemeine Bemerkungen hinzuzufügen.

Die behandelten Fälle bieten neue Beispiele zur Charakteristik der binären Verbindung und hier kommt die erste Frage, welche die Gestalt der Kurven betrifft. Zuerst hat Herr Prof. Bakhuis Roozeboom[1]) experimentell gezeigt und thermodynamisch begründet, dass diese Kurve aus zwei Ästen besteht, welche im Schmelzpunkt kontinuierlich zusammenkommen. Später hat Rijn van Alkemade[2]) durch graphische Behandlung der Gibbsschen ζ-Funktion denselben Schluss gezogen. Die allgemeine Form der Löslichkeitskurve einer binären Verbindung ist eine derartige, dass die Kurve von einer senkrechten zur Temperaturachse in zwei Punkten geschnitten wird und auf der Seite der höheren Temperaturen von einer Tangente begrenzt wird, welche ebenfalls senkrecht zur Temperaturachse steht. Die Abscisse des Berührungspunktes mit dieser Tangente ist der Schmelzpunkt der Verbindung und die Ordinate giebt die Zusammensetzung der Verbindung an.

Dieser Auffassung hat Le Chatelier[3]) eine andere gegenüber gestellt, dass nämlich die beiden Äste zwei verschiedene Kurven sein sollten, welche unter einem Knick zusammentreffen.

Die Entscheidung der Frage konnte also nur durch Versuche erbracht werden und spätere Untersuchungen (z. B. von JCl, JCl_3, von verschiedenen Salzhydraten, Doppelsalzen, Metalllegierungen u. s. f.) haben gezeigt, dass bei diesen verschiedenen Systemen die Krümmung der Schmelzkurve beim Schmelzpunkte von allen möglichen Grössenordnungen sein kann. Herr Prof. Lorentz[4]) hat darnach thermodynamisch abgeleitet, dass die Begegnung der beiden Äste einer Schmelzkurve desto mehr den Charakter eines Knickes erhält, je weniger die geschmolzene Verbindung dissociiert ist. Darnach sollte ein Knick nur dann bestehen, wenn keine Dissociation in der Lösung stattfindet. Zu einer ähnlichen Ansicht gelangte vor kurzem auch Le Chatelier[5]). Er meinte aber, dass, je nachdem der Charakter des Knicks weniger ausgeprägt ist, auch das Temperaturmaximum weiter vom Punkte entfernt ist, wo die Lösung und die feste Verbindung die gleiche Zusammensetzung haben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 744; vergl. **2**, 449; **4**, 46.
[2]) Diese Zeitschr. **11**, 289.
[3]) Compt. rend. **108**, 565.
[4]) Diese Zeitschr. **10**, 201.
[5]) Diese Zeitschr. **21**, 557.

In allen Fällen, die von mir untersucht sind, sehen wir, dass beide Äste der Schmelzkurve der Verbindung stetig in einander übergehen und keine Knicke sich beobachten lassen; ferner fällt der äussere Punkt so gut wie vollständig mit den Schmelzpunkten der Verbindung zusammen. Die Thatsache, dass die Krümmung stark ausgeprägt ist, lässt vermuten, dass die organischen Verbindungen in der Lösung stark dissociiert sind.

Jetzt kommt die zweite wichtige Frage in Betracht: welche von den Kurvenästen bei einem gegebenen System der ausgedehntere ist. Man kann diese Frage bis jetzt von der theoretischen Betrachtung ausgehend nicht erledigen. Eine empirische Regel hat in diesem Falle Herr Prof. Bakhuis Roozeboom ausgesprochen: „der Ast der leichter schmelzbaren Bestandteile hat die grössere Ausdehnung[1])".

Für die Prüfung dieser Regel haben wir bei dieser Untersuchung folgende Systeme: Triphenylmethan und Benzol, Pikrinsäure und Benzol, β-Naphtol und Pikrinsäure gehabt. Bei dem System, welches aus Triphenylmethan und Benzol aufgebaut ist, bekommen wir beide Äste der Schmelzkurve der Verbindung. Der Ast *mk*, wo die Lösung den Überschuss des leichter schmelzbaren Bestandteils enthält, hat grössere Ausdehnung. Solche Kurven kommen bei den Hydraten $CuCl_2\,6H_2O$, $CaCl_2\,4H_2O$, bei den verschiedenen Hydraten von $FeCl_3$, auch bei JCl und JCl_3 vor; auf solche Weise verläuft die Löslichkeitskurve am häufigsten.

Im Falle des Systems aus Pikrinsäure und β-Naphtol haben beide Äste der Löslichkeitskurve fast dieselbe Ausdehnung. Dieses Resultat musste man nach der oben gegebenen Regel erwarten, da Pikrinsäure und β-Naphtol fast dieselbe Schmelztemperatur besitzen. Bei den Kurven für Salzhydrate finden wir kein derartiges Beispiel, wohl aber bei den Metalllegierungen, am vorzüglichsten vielleicht bei $AuAl_2$ (Roberts Austen).

In dem Masse, als der Unterschied der Schmelzbarkeit grösser wird, verkleinert sich der eine Ast der Kurve und fällt schliesslich vollständig weg: in diesem Falle fallen der Übergangs- und Schmelzpunkt der Verbindung zusammen. Einen ähnlichen Grenzfall, bei dem nur die gesättigten Lösungen mit einem Überschuss am leichter schmelzbaren Teile darstellbar sind, haben wir bei Untersuchung des Systems aus Pikrinsäure und Benzol getroffen.

[1]) Diese Zeitschr. 12, 365.

Amsterdam, Institut für physikal. Chemie,
Abteilung von Prof. Bakhuis Roozeboom, im Juli 1897.

Einige Bemerkungen über die von Herrn Wedell-Wedellsborg vermutete Nichtgültigkeit der Maxwellschen Gleichungen für das Innere der Konduktoren.

Von

D. A. Goldhammer.

Vor kurzem veröffentlichte Herr P. S. Wedell-Wedellsborg in dieser Zeitschrift[1]) eine Notiz über Poyntings Theorem, worin er einige Zweifel gegen die Anwendbarkeit der Maxwellschen Gleichungen für das Innere der Konduktoren ausspricht.

Bei der ungemein grossen Bedeutung, die Maxwells Gleichungen für die weitere Erforschung der Elektrizitäts-, bezw. Lichterscheinungen in der letzten Zeit erworben haben und noch haben werden, dürfen derartige Zweifel in keiner Weise unberücksichtigt bleiben, sondern müssen beseitigt werden. Ich erlaube mir daher betreffs der erwähnten Notiz folgende Bemerkungen mitzuteilen.

Der Verfasser betrachtet einen langen stromdurchflossenen cylindrischen Leiter allein im Raume und will beweisen, dass die elektrische Kraft in dem den Leiter umgebenden Äther gleich Null ist, falls der Strom stationär ist.

Meiner Ansicht nach ist dieser Beweis ein Missverständnis. In der That bedeutet bei Poynting E (resp. E_p) überall die gesamte elektromotorische Kraft und nicht bloss die der Induktion, wie es der Verfasser zu meinen scheint. Denn anders kann ich den ersten Absatz der S. 223 nicht verstehen. Wenn die Stromstärke im Leiter steigt, so ist E_p nur dann im äusseren Raum in der Nähe des Leiters negativ, wenn E_p gerade die elektromotorische Kraft der Induktion darstellt; diese E_p ist wirklich gleich Null, wenn der Strom im Leiter stationär wird. Damit ist aber nicht gesagt, dass in diesem Falle (eines stationären Stromes) die gesamte elektromotorische Kraft überhaupt im Äther gleich Null ist. Dass die Schlussfolgerung des Herrn Wedell-Wedells-

[1]) Diese Zeitschr. (2) **22**, 222—224 (1897).

borg unrichtig ist, möge folgendes einfache Beispiel erläutern: man stelle sich zwei unter einander unabhängige Leiter A und B vor; steigt die Stromstärke in A, so ist die elektromotorische Kraft der Induktion E in B negativ; sinkt die Stromstärke in A, ist E in B positiv — und wenn der Strom in A stationär ist, dann ist E in B gleich Null, „denn bekanntlich haben die beim Schliessen und Öffnen des Stromes induzierten elektromotorischen Kräfte entgegengesetzte Zeichen".

Nun bleibt offenbar die gesamte elektromotorische Kraft in B vollkommen unbestimmt; in B kann man einen beliebigen stationären Strom haben, so dass E sich nur auf die Induktion beziehen kann. In ganz analoger Weise kann auch Herr Wedell-Wedellsborg nicht beweisen, dass im Äther keine elektromotorische Kraft vorkommen kann, wenn in den Leitern nur stationäre Ströme fliessen.

Dementgegen giebt die Maxwellsche Theorie die Möglichkeit, diese elektromotorische Kraft zu berechnen. Es fliessen nämlich im Falle eines unendlich langen cylindrischen, von einem stationären Strome durchflossenen Leiters die elektrostatischen Kraftlinien im Äther der Leiteraxe parallel, die magnetischen in dazu senkrecht stehenden Kreisen; die stationäre Energieströmung geschieht nach Poynting in der Richtung der Radien. Die elektrostatische Kraft ist im ganzen Ätherraum konstant[1]) (auch im Unendlichen), dies aber hängt wesentlich davon ab, dass der Leiter selbst ungeschlossen, unendlich lang angenommen wurde.

Herr Wedell-Wedellsborg hat daher keinen theoretischen Grund, das Vorkommen eines elektrostatischen Feldes in der Umgebung eines stationären Stromes zu bestreiten. Es wäre vielleicht wünschenswert, das elektrostatische Verhalten eines stationären Stromes experimentell näher zu untersuchen, als es bisher geschehen ist; nur solche Versuche könnten etwas gegen die Maxwellschen Folgerungen ergeben, wenn dies auch unwahrscheinlich ist; bisher liegen noch keine derartigen Beobachtungen vor. Somit kann von der Ungültigkeit der Maxwellschen Gleichungen, resp. des Poyntingschen Theorem in dem von Herrn Wedell-Wedellsborg gebrauchten Sinne, für das Innere der Konduktoren, keine Rede sein.

Was nun andere Auseinandersetzungen des Verfassers betrifft, nämlich den von ihm angeführten „interessanten Schluss" über die Möglichkeit der Schwingungen ohne jede Dämpfung, so scheint mir derselbe dadurch hervorgerufen zu werden, dass Herr Wedell-Wedellsborg

---

[1]) Vergl. Elastizität und Elektrizität von Dr. Reiff. S. 83ff. Freiburg i./B. und Leipzig 1893.

den Unterschied zwischen den sog. freien und erzwungenen Schwingungen eines Körpers (bezw. Leiters) nicht klar genug aufstellt. Wenn der Verfasser über die „einfachsten elektrischen Schwingungen in einem absoluten, vollkommen im Raume isolierten Leiter" spricht, wass will er darunter verstehen? Das scheint mir nicht ganz klar. Sind nämlich diese „einfachsten" Schwingungen „erzwungen", so können dieselben natürlich ohne jede Dämpfung vor sich gehen, falls auch die dieselbe erzwingende Kraft dieser Art ist. Anders ist es mit den „freien" Schwingungen eines Herzschen Resonators: wenn man beweist, das hier „eine Dämpfung auf jeden Fall eintreten muss", so bezieht sich diese Behauptung ausschliesslich auf die freien Schwingungen. Die elektrische Theorie führt hier zu ganz denselben Schlüssen, wie z. B. die Schalltheorie in analogen Fällen. Eine elektromagnetisch unterhaltene Stimmgabel giebt nahezu ungedämpfte Schwingungen, während eine frei schwingende Stimmgabel immer gedämpft würde, wenn auch keine innere und äussere Reibung vorhanden wäre, da die Schwingungsenergie an den ganzen unendlichen Raum abgegeben wird.

Herr Wedell-Wedellsborg hat recht, wenn er sagt, dass die Energie eines schwingenden Körpers zuerst nach aussen aus-, dann aber zurückströmt; nun tritt aber dieses Zurückströmen erst nach einer unendlich langen Zeit ein, wenn der schwingende Körper vollkommen isoliert im Raume steht.

Daraus folgt, unabhängig von jeder elektrischen Theorie, dass jede freie Schwingung, wenn sie auch ohne Verwandlung in Wärme und dgl. vor sich geht, doch gedämpft sein muss[1]).

[1]) Auch eine unendliche Reihe von einfachen ungedämpften Schwingungen setzt sich nach dem Fourierschen Theorem zu einer einfachen gedämpften Schwingung zusammen (vgl. die bekannten Arbeiten von Jaumann und v. Lommel über die Fluoreszenz).

Kasan, im Juni 1897.

Ueber die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen.

Von

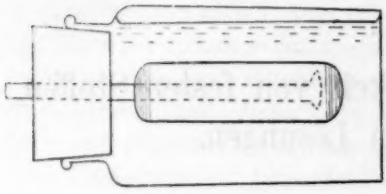
Arthur A. Noyes und **Willis R. Whitney.**

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in seiner eigenen Lösung ist, so viel wir wissen, noch nicht in Bezug auf ihre Veränderlichkeit mit der Konzentration der Lösung untersucht worden. Dies rührt wohl von der experimentellen Schwierigkeit her, welcher man in der Vermeidung einer Änderung der Oberfläche des festen Körpers während der Versuche begegnet. Doch ist die Sache von Wichtigkeit und zwar besonders deshalb, weil das gleiche Prinzip das Erreichen des Sättigungszustands bestimmen muss. Wir haben somit das Studium der Frage unternommen, und es ist uns leicht gelungen, das dem Vorgang unterliegende Gesetz experimentell zu ermitteln.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt. Um die Änderung der Oberfläche möglichst klein zu halten, haben wir schwerlösliche Stoffe gewählt, nämlich Benzoësäure und Bleichlorid. Aus diesen Stoffen wurden auf Glasstäben als Kernen Cylinder ungefähr 8 cm lang und 2 cm im Durchmesser hergestellt. Dies erreicht man leicht bei der Benzoësäure, indem man dieselbe in einem Probierrohre schmilzt, einen Glasstab mit einem unten plattgedrückten Ende in die geschmolzene Säure hineinsetzt, diese erstarren lässt, und die feste Masse mittels des Glasstabes aus dem Probierrohre herauszieht. Das Bleichlorid schmilzt man, taucht einen Glasstab in dasselbe hinein und zieht den Stab wieder heraus, nachdem er sich mit einer Schicht des Chlorids überzogen hat; man wiederholt das Verfahren, bis der Überzug genügend dick geworden ist. Die rauhen Enden der Cylinder bedeckt man mit Paraffin. Den Glasstab nimmt man so lang, dass er nur bis auf zwei Drittel seiner Länge mit Substanz bekleidet wird, und steckt das freie Ende desselben durch einen Korkpfropfen, welcher in eine weithalsige 130 ccm enthaltende Flasche passt. Um

nun die Versuche zu machen, misst man genau 100 ccm Wasser in die Flasche, bringt sie in einen Thermostat von 25°, und nachdem das Wasser diese Temperatur erreicht hat, setzt man den Stab von Substanz in die Flasche ein, so dass er frei in der Mitte hängt (wie in der Figur gezeigt wird), notiert dabei die Zeit, und rotiert die Flasche in dem schon früher beschriebenen[1]) Rotierapparat. Nach genau 10, resp. $10^1/_2$ Minuten nimmt man den Stab aus der Flasche heraus und titriert die Lösung, im Falle der Benzoësäure mit Natriumhydrat, im Falle des Bleichlorids mit Silbernitrat und Kaliumrhodanat. Dann wurde derselbe Stab wieder mit neuen Portionen reinen Wassers während 30 und nachher während 60 Min. rotiert, und die entstehenden Lösungen analysiert. Um den Effekt zufälliger Einflüsse zu eliminieren, wurde diese Reihe von drei Bestimmungen, stets mit demselben Stabe in derselben Flasche, mehrmals wiederholt. Bei den verschiedenen Bestimmungen wurde auch dafür Sorge getragen, dass die Rotationsgeschwindigkeit, welche etwa 60 Umdrehungen die Minute betrug, konstant bliebe. Zwischen den einzelnen Versuchen wurden die Stäbe in der gesättigten Lösung der betreffenden Substanz aufbewahrt, so dass sie nicht abtrockneten.



Das Gesetz, welchem der Vorgang unterworfen ist, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, denn man kann die Erscheinung als einen Diffusionsvorgang auffassen. Man kann sich nämlich vorstellen, dass die feste Substanz stets mit einer unendlich dünnen Schicht von ihrer gesättigten Lösung umgeben ist und dass der Vorgang in einer Diffusion aus dieser Schicht in den übrigen Teil der Lösung besteht, welche Lösung durch die Umrührung homogen gehalten wird. Dann wird offenbar nach dem bekannten Diffusionsgesetz die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein der Differenz zwischen der Konzentration der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung. Dieses ist also das Gesetz, das zuerst geprüft werden soll. Sein mathematischer Ausdruck im vorliegenden Fall ist der folgende:

$$\frac{dx}{dt} = C(S - x),$$

worin S die Löslichkeit oder Konzentration der gesättigten Lösung, x die jeweilige Konzentration der Lösung, C eine Konstante, und t die

[1]) Diese Zeitschr. 9, 606.

Zeit bedeuten. Die Integration dieser Gleichung führt auf die folgende Formel:

$$\frac{1}{t} \log_e \frac{S}{S-x} = C.$$

Um die Berechnungen nach dieser Formel auszuführen, ist die Kenntnis der Löslichkeit S erforderlich. Wir haben also diese auch bestimmen müssen, was in der gewöhnlichen Weise durch Anwendung eines grossen Überschusses der fein verteilten Substanz und Erreichung des Gleichgewichtszustandes von beiden Seiten — aus einer übersättigten und einer untersättigten Lösung — geschah [1]).

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen seien zunächst angeführt. Die einzelnen Werte in Millimol pro Liter sind in der folgenden Tabelle durch S_1, S_2, S_3, S_4, der Mittelwert durch S ausgedrückt.

Substanz	S_1	S_2	S_3	S_4	S
Benzoësäure	27·88	28·11	27·96	27·75	27·92
Bleichlorid	39·00	38·94	38·20	38·50	38·66

Die Resultate der Geschwindigkeitsversuche und die berechneten Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Werte unter x_1, x_2 u. s. w. bedeuten die Konzentrationen (in Millimol) der Lösungen, welche durch successive Behandlung desselben Stabes in der oben angegebenen Weise jedesmal mit 100 ccm Wasser erhalten wurden. Die Zahlen unter x sind die Mittelwerte dieser einzelnen Werte.

Geschwindigkeitsversuche mit Benzoësäure.

t	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x	$S-x$	C
				Stab. I.					
10	6·27	6·69	6·55	6·77	6·20	5·62	6·35	21·57	112·1
30	14·45	14·47	15·22	15·27	14·48	—	14·78	13·14	109·1
60	21·70	21·44	22·56	21·80	20·51	—	21·60	6·32	107·5
				Stab II.					
10	8·84	9·32	9·07	9·22	8·15	7·85	8·74	19·18	163·0
30	18·15	20·15	19·73	17·63	16·81	—	18·49	9·43	157·1
60	24·95	24·92	25·22	24·67	24·20	—	24·79	3·13	160·1
				Stab III.					
10	6·32	6·40	6·33	7·64	6·43	5·16	6·38	21·54	112·7
30	15·33	15·19	15·50	16·39	15·12	—	15·51	12·41	117·4
60	22·15	22·30	22·13	21·43	21·44	—	21·89	6·03	110·9

[1]) Vergl. Diese Zeitschr. **16**, 128.

t	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x	$S-x$	C
				Stab IV.					
10	5·47	5·52	6·49	6·28	5·77	5·72	5·87	22·05	102·5
30	14·05	14·36	14·21	14·97	13·40	—	14·20	13·72	102·8
60	22·19	—	19·47	19·88	19·90	—	20·33	7·59	94·30

Geschwindigkeitsversuche mit Bleichlorid.

				Stab I.					
10½	—	5·96	6·56	5·70	6·35		6·14	32·52	71·5
30	—	—	15·9	15·5	15·8		15·73	22·93	75·6
60	—	—	25·5	25·7	22·5		24·58	14·08	72·7
				Stab II.					
10½	9·93	9·01	10·05	9·40	10·21		9·73	28·93	119·0
30	23·8	20·6	22·6	22·7	22·2		22·38	16·28	125·4
60	31·9	31·9	30·4	31·9	30·8		31·38	7·28	120·9
				Stab III.					
10½	8·17	7·04	7·25	7·50	7·20		7·43	31·23	88·2
30	20·4	18·8	18·4	17·4	18·2		18·64	20·02	95·2
60	26·1	27·1	28·4	26·8	26·8		27·02	11·64	86·9
				Stab IV.					
10½	6·18	4·84	4·81	4·17	4·50		4·90	33·76	56·0
30	15·1	15·4	13·7	12·0	11·4		13·52	25·14	62·3
60	23·1	23·0	22·6	21·2	18·0		21·58	17·08	59·2

Man ersieht aus diesen Tabellen, dass die berechneten Konstanten nur eine unregelmässige, meistenteils geringe Veränderlichkeit aufweisen. Da dieses bei zwei Substanzen von ganz verschiedener chemischer Natur und physikalischer Beschaffenheit gilt, so darf man den Satz als allgemein aussprechen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes in seiner eigenen Lösung proportional ist der Differenz zwischen der Konzentration derselben und derjenigen seiner gesättigten Lösung.

Boston, Massachusetts Institute of Technology,
Mai 1897.

Referate.

163. Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **60**, 315—332. 1897). Für bolometrische Zwecke ist von Lummer und Kurlbaum eine Flüssigkeit zur Abscheidung von Platinschwarz angegeben worden, welche aus 30 Wasser, 1 Platinchlorid und 0·008 Bleiacetat besteht. Der Verf. hat gefunden, dass eine mit dieser Lösung platinierte Elektrode ein viel besseres Tonminimum giebt, als eine gewöhnliche, und sich bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes überzeugt, dass man mit solchen Elektroden bis auf 0·5 cm^2 Oberfläche herunter gehen kann, ohne dass die Einstellung wesentlich erschwert wird. Dadurch erhält die Technik der Widerstandsbestimmung eine wesentliche Änderung, und nachstehend sind, grösstenteils mit des Verf. eigenen Worten, seine Mitteilungen über diesen für die physikalische Chemie wichtigen Gegenstand mitgeteilt.

Es zeigt sich in der That, dass selbst Flächen von $^1/_2$ cm^2 meistens genügen werden. Bereits nach einer $1^1/_2$ min langen Platinierung in der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung mit der von diesen Herren empfohlenen Stromdichte von 0·03 Am/cm^2 genügten solche Flächen, um Flüssigkeitswiderstände von 100 Ohm zwischen ihnen mit einem noch brauchbaren Tonminimum zu bestimmen. Die Güte des Minimums wuchs aber weiter, als man die Schicht von Platinschwarz durch fortgesetzte Elektrolyse verstärkte. Hierbei wurde die Stromstärke nicht besonders gemessen, sondern der Strom von zwei Akkumulatoren wurde mit einem Rheostaten so reguliert, dass an der Kathode eine ziemlich kräftige, an der Anode eine schwache Gasentwickelung stattfand. Die beiden Elektroden standen sich dabei gegenüber und dienten abwechselnd als Kathode und Anode, wobei die Kathode zuweilen in eine andere Lage gebracht wurde, um streifige Oberflächen zu vermeiden. Jede Elektrode war schliesslich eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen. Das Platinschwarz bildete eine Schicht von merklicher Dicke.

Nach dieser Behandlung können nun zwischen den $^1/_2$ qcm grossen Elektroden Widerstände bis zu etwa 20 Ohm abwärts mit einem brauchbaren Minimum der Tonstärke, d. h. mit einer Sicherheit der Einstellung auf etwa ein bis zwei Tausendstel bestimmt werden. Viel kleinere Widerstände aber wird man bei Elektrolyten ohnehin schon wegen der alsdann merklich werdenden Unbequemlichkeit aus dem Zuleitungswiderstande für gewöhnlich nicht wählen. Bei 50 Ohm war das Minimum für alle praktischen Zwecke genügend, und bei 100 oder 200 Ohm liess dasselbe nichts mehr zu wünschen.

Somit fällt die bisherige Notwendigkeit grosser Elektrodenflächen und damit eine wesentliche Beschränkung für gut leitende Elektrolyte fort; grössere Flächen bleiben niemals mehr der Polarisation wegen, sondern nur noch für schlechte Leiter nötig, wenn andernfalls die Widerstände zu gross werden. Man kann leicht eine für alle Zwecke genügende Anzahl von Widerstandsgefässen ohne grossen Aufwand von Platin herstellen, und auch in den Formen der Gefässe tritt eine

grössere Auswahl ein. Es wird künftig möglich sein, das Leitvermögen von weniger als einem Kubikcentimeter einer gut leitenden Flüssigkeit zu messen, was bisher wohl unmöglich war.

Gefässe mit feststehenden Elektroden. Für eingeschmolzene Elektroden eignet sich die Gestalt Figur 1. Gegen das Verbiegen der ($^3/_4$ mm dicken) Zuleitungsdrähte und das dadurch hervorgerufene Springen des Glases schützt z. B. (wie an der linken Elektrode angedeutet ist) ein Wulst von Wachs-Kolophoniumkitt; damit der Draht in der Kittmasse einen hinreichenden Halt findet, schiebt man über den Draht vor dem Umhüllen mit Kitt ein geeignet gebogenes Stückchen Blech oder einen sperrig geformten anderen Draht. An der rechten Elektrode ist eine andere Schutzvorrichtung gezeichnet, nämlich eine über das Glas gekittete Metallkappe; der Platindraht ist hier in eine Klemme geschraubt, die mittels eines weichen Lotes mit der Kappe verbunden sein kann.

Die nicht zu engen Röhrchen zum Eingiessen der Flüssigkeit, bez. Entweichen der Luft sind in der Ebene der Rohrbiegung gezeichnet. In Wirklichkeit legt man dieselben senkrecht zur Biegungsebene nach derselben Seite austretend, wodurch das gleichzeitige Eingiessen der Flüssigkeit und Austreten der Luft erleichtert wird. Die Gefässe werden von geeigneten Drahtgestellen getragen.

Um sehr gut leitende Flüssigkeiten genau zu messen, wird zwischen den Elektroden ein engeres oder längeres Rohr genommen. Die Elektrodenflächen können für anspruchsvollere Zwecke leicht grösser gewählt werden. Es genügt das gezeichnete Rohr übrigens selbst für eine genäherte Bestimmung der bestleitenden Säuren.

Gefässe für kleine Flüssigkeitsmengen. Die nebenstehende Form ist durch Ausziehen und Biegen eines Rohres im Bunsenbrenner leicht herzustellen. Wegen der Stromwärme sind solche Gefässe nur im Bade anzuwenden. Aus diesem Grunde sind die vertikalen Röhren länger gewählt, als sonst notwendig sein würde. Die durch Kork- oder Kautschukstopfen geführten Zuleitungen bestehen nur unten aus Platin.

Wiederholtes Einsetzen derselben Elektroden bis zum Anschlag an die verengten Glaswände lieferte Widerstandskapazitäten, welche auf weniger als 1 Promille konstant waren. Zur Füllung mit einer Pipette reicht 1 cm³ Flüssigkeit aus.

Tauchelektroden. Die Verwendbarkeit dieser von mir früher beschriebenen[1]), oft bequemen Vorrichtungen wird durch die wirksamere Platinierung ebenfalls entsprechend erweitert. Ein einziges Paar reicht für einen weiten Spielraum vom Leitvermögen aus. Ich habe mich überzeugt, dass selbst zwei, 1 cm lang aus einer Doppelkapillare vortretende, gut platinierte Drähte von $^1/_2$ mm Dicke als Elektroden bei Widerständen bis zu 50 Ohm abwärts ein für genäherte Bestimmung noch brauchbares Tonminimum gaben!

Widerstandsgefässe mit verschiebbaren Elektroden. Wenn einige Promille Fehler, so wie oft, gleichgültig sind, so liegt jetzt die Möglichkeit vor, kleine verschiebbare Elektroden hinter einer Teilung anzuwenden und dadurch eine grosse Vereinfachung zu erzielen. Genügend ist hierfür eine Anzahl von Marken auf einem U-förmigen Rohre, auf welche man zwei Elektroden einstellen kann. Die Widerstandskapazität zwischen diesen Stellungen wird mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitvermögen in der üblichen Weise ermittelt, wenn

1) F. K. Wied. Ann. **51**, 346. 1894.

man nicht vorzieht, einen Teil dieser Bestimmungen auf Längen- und Querschnittmessung der Röhren zurückzuführen. Vgl. § 7.

Um aber zugleich die Rechnung zu vereinfachen, kann man die Marken so anbringen, dass die Widerstandskapazitäten C runde Zahlen werden, was bei Bestimmungen in der Brücke bequem ist, da man das Leitvermögen $\varkappa = C \cdot 1/w$ zu berechnen hat, und da man aus der Obach'schen Tabelle anstatt des Widerstandes w ebenso leicht $1/w$ entnehmen kann.

Verfügt man etwa über die Kapazitäten 5, 10, 20, 40, 60 (als Einheit eine centimeterlange Säule von 1 cm² Querschnitt genommen, vgl. in § 7), so wird der gebräuchliche Brückendraht mit den Vergleichswiderständen 100 und 1000 Ohm für alle Salze und starken Säuren in Lösungen von 1% an bis zu den stärksten Konzentrationen immer geeignete Verhältnisse für die Messung herstellen lassen. Die Widerstände werden zwischen 80 und 2000 Ohm liegen, also in jeder Beziehung geeignet sein. Haben die Schenkel ungefähr $^1/_2$ cm² Querschnitt, so kommen die obersten Marken etwa 15 cm hoch zu stehen, und 25 cm Schenkellänge genügen, um für das Verschieben einen Teil des Elektrodenstieles trocken zu halten. Um die kleinen Kapazitäten zu erzielen, wird für das Verbindungsstück zwischen den geraden Schenkeln eine weitere Röhre gewählt (vgl. Fig. 3).

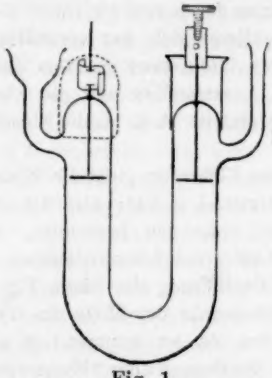


Fig. 1.

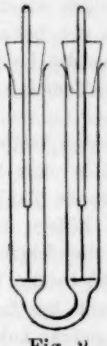


Fig. 2.

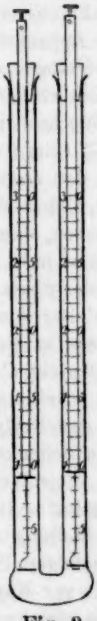


Fig. 3.

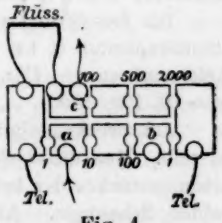


Fig. 4.

Fügt man ein Stück von 10000 Ohm hinzu, welches nach Chaperon unifilar abwechselnd gewickelt ist, so werden ohne weiteres Widerstände bis 100000 Ohm noch gut messbar und unter Anwendung eines kleinen Kondensators zur Kompensation der elektrostatischen Kapazität auch noch bedeutend höhere Widerstände[1]),

1) Vergl. F. K., Wied. Ann. **49**, 242. 1893; **56**, 182. 1895; an ersterem Orte auch über einige weitere Vorsichtsmassregeln bei der Messung sehr grosser Widerstände.

wodurch nötigenfalls die Anwendbarkeit des Rohres bei einem Anspruch auf einige Promille oder 1% Genauigkeit bis zu Flüssigkeiten erweitert wird, die man bereits ein ziemlich gutes Wasser zu nennen pflegt. — Zum Temperaturbad muss in solchen Fällen Petroleum gebraucht werden, was bei der Gestalt des Rohres aber auch ohne Schwierigkeit geschehen kann. Nur für „reines" Wasser und dergl. ist ein besonderes Gefäss von kleiner Widerstandskapazität oder auch ein Paar Tauchelektroden notwendig.

Die Bezifferung der Marken wird man am bequemsten so einrichten wie in den Skalenrohren von § 5. Die Elektrodenstiele aus Nickel oder Silber, durch Reibung in Korken gehalten, tragen unten Führungsscheibchen und sodann Platindrähte mit Elektroden.

Als Träger dient z. B. ein Bürettenhalter.

Skalenrohre. Zu den vorigen Gefässen wurde ein verschiebbarer Brückenkontakt und eine Anzahl von Rheostatenwiderständen in der üblichen Weise vorausgesetzt.

Erheblich weiter aber lässt das Verfahren sich vereinfachen und in eine Form bringen, in welcher erstens das Leitvermögen bis auf einen runden Faktor gleich abgelesen wird, zweitens weder Rheostat noch Brückenkontakt verlangt wird, wenn man mit verschiebbaren Elektroden über einer durchgeteilten Skala auf dem Rohre arbeitet. Apparate und Rechnung werden dann so einfach, dass die Bestimmung vom Leitvermögen auch für technische Zwecke verwendet werden kann. Ich glaube, dass dies vielfach nützlich sein wird.

Man verzweigt den Wechselstrom des Induktoriums durch zwei gleiche Widerstände (etwa je 10 bis 100 Ohm); an den einen schliesst sich der verstellbare Flüssigkeitswiderstand, an den anderen ein bekannter Widerstand w. Das Telephon überbrückt in gewöhnlicher Weise die beiden Ansatzstellen und die Elektroden werden nun so geschoben, dass das Tonminimum eintritt, d. h. bis die Flüssigkeitssäule den Widerstand w hat.

Die Bezifferung auf der Skala an den Stellen der Elektrode giebt die Widerstandskapazität C, bei welcher die Säule den Widerstand w hat; also ist das Leitvermögen $\varkappa = C/w$, wenn w eine runde Zahl ist, sofort zu berechnen. Ist $w = 10, 100, 1000 \ldots$, so giebt C die Ziffern des Leitvermögens unmittelbar.

Am zweckmässigsten scheint mir die folgende Bezifferung der Skala Fig. 3 zu sein. Man denkt sich den Nullpunkt beider Teilungen in der Mitte des Verbindungsstückes der beiden Schenkel und beziffert von da an symmetrisch auf beiden Schenkeln. Also diejenigen gleich hohen Stellungen der Elektroden, zwischen denen die Kapazität = 10 ist, erhalten die Ziffer 5. Lässt man die linke Elektrode in dieser Stellung und verschiebt die rechte, bis die Kapazität 15 ist, so kommt an den jetzigen Platz rechts die Zahl 10. Nun lässt man rechts stehen, verschiebt links bis zur Kapazität 20 und schreibt hier die Zahl 10 etc. Die Zwischenräume werden gleichmässig eingeteilt. (In der Ausführung gestaltet sich diese Auskalibrierung des Rohres viel einfacher, wie in § 7 gezeigt wird.)

Schweigt nun das Telephon nach Einfüllen der zu messenden Flüssigkeit, wenn die beiden Elektroden auf den Strichen L und R stehen, so ist $C = L + R$ und wieder $\varkappa = C/w$.

Die schliessliche Störung durch elektrostatische Ladungen des Telephons vermeidet man grossenteils durch Erdableitung des Brückenkontaktes oder des mit ihm verbundenen Poles des Induktoriums.

Allgemein brauchbare Anordnung der Brückenverzweigung. Steht zur Vergleichung ein Rheostat zur Verfügung, so braucht die Skala nur kurz zu sein. Damit aber ein kleinerer Satz von Vergleichswiderständen, die nach Potenzen von 10 angeordnet sind, in allen Fällen ausreicht, muss die kleinste brauchbare Widerstandskapazität des Messrohres mindestens 10mal kleiner sein als die grösste. Für technische Zwecke werden Elektroden von $^1/_4$ cm² im allgemeinen genügen, und dann lassen sich mit einem 20 cm langen Rohre leicht Kapazitäten von 1 bis 100 herstellen. Mit Rücksicht darauf, dass die relative Genauigkeit, auf welche es hier meistens ankommt, bei kurzer Flüssigkeitssäule kleiner wird, würden aber bei einem Anspruch auf genauere Messungen und infolgedessen auf einen nicht zu kleinen Querschnitt unbequeme Rohrdimensionen herauskommen.

Die folgende Anordnung (siehe Fig. 4), welche für alle Zwecke ausreicht und sich auf Röhren von $^1/_2$ cm² Querschnitt leicht anwenden lässt, scheint mir mit den einfachsten Mitteln hergestellt zu werden.

Als Vergleichwiderstände wählt man Stücke von 100, 500, 2000 Ohm. Die Verzweigungswiderstände dagegen werden so gewählt, dass man die Verzweigungsverhältnisse 1/1, 10/1 und 100/1 herstellen kann. Mit Hilfe dessen stehen also als Vergleichswiderstände zur Wahl:

$100/100 = 1$ $500/100 = 5$ $100/10 = 10$ $2000/100 = 20$ $500/10 = 50$ 100
$2000/10 = 200$ 500 $10 \times 100 = 1000$ 2000 $10 \times 500 = 5000$ $100 \times 100 = 10000$
$10 \times 2000 = 20000$ $100 \times 500 = 50000$ $100 \times 200 = 200000$.

Die Anordnung wird so getroffen (Fig. 4). In der unteren Stöpselreihe liegen die Verzweigungswiderstände in der Reihenfolge 1, 10, 100, 1, in Wirklichkeit etwa 5, 50, 500, 5 Ohm, so dass man durch Stöpseln die Verhältnisse 1/1, 10/1, 100/1 von links oder von rechts gerechnet haben kann. Die Zuleitung des Messstromes muss für Widerstände bis 100 Ohm bei *a*, für solche von 2000 Ohm an bei *b* geschehen. Da man im allgemeinen die Grössenordnung des Widerstandes vorher kennt, und da zwischen 100 und 2000 die Zuleitung gleichgültig ist, so ist diese Unbequemlichkeit nicht gross.

Die andere Reihe von Klötzen enthält erstens die drei Vergleichswiderstände, von denen der eine (in der Figur 2000) sich an den letzten Verzweigungsklotz anschliesst, und zweitens die Unterbrechungsstelle des Kreises, in welche die Flüssigkeit einzuschalten ist. Bei *c* tritt der Strom zum Induktorium zurück. Rechts und links sind die Telephondrähte angeschlossen.

Die Widerstände sind wie gebräuchlich in einem Kasten untergebracht, so dass das Ganze einen Apparat darstellt, welcher in Anbetracht dessen, dass er (ausser Induktorium und Telephon) alles zur Messung notwendige enthält, als ein einfacher bezeichnet werden darf.

Hat man zu diesen Widerständen ein Rohr mit Kapazitäten von 20—60 im genauen Einstellungsgebiet, so kann man alle Leitvermögen von Lösungen genau messen.

Die auszuführenden Rechnungen bestehen höchstens in Divisionen durch 2 oder 5.

Die Kalibrierung des Rohres. Das Leitvermögen eins habe der Körper, dessen Centimeterwürfel 1 Ohm Widerstand zeigt[1]). Bestleitende Säuren von

[1]) Es wird nämlich zweckmässig sein, auch auf diesem Gebiete endlich die an das

Blutwärme stellen ungefähr diese Einheit dar (in welcher Kupfer 550000 hat). Division durch 10⁹ giebt also elektromagnetische C. G. S.-Einheiten des Leitvermögens.

Die Bezifferung der Widerstandskapazität des Rohres soll derartig sein, dass die Zahlen, durch den Flüssigkeitswiderstand dividiert, das Leitvermögen geben.

Elektrische Kalibrierung. Auf eine solche ist man bezüglich des gebogenen Verbindungsstückes der Schenkel hingewiesen. Aber auch in einem cylindrischen Rohre würde man wegen der Stromausbreitung von den Elektroden bei genauen Messungen eine empirische Bestimmung nicht ganz umgehen können. Vgl. auch den Schluss von 7 b.

Man beschickt das Rohr mit einer Flüssigkeit von bekanntem, bez. in einem Gefäss von bekannter Kapazität bestimmtem $\varkappa$. Um alsdann diejenigen Marken zu haben, zwischen denen die Widerstandskapazität $= C$ ist, stellt man die Elektroden so, dass der Widerstand $w = C/\varkappa$ Ohm ist. Es wird hierzu also ein Rheostat oder eine Brücke mit Schleifkontakt verlangt. So kann man leicht eine Anzahl von Kapazitäten markieren (vgl. § 5), wobei man die eine Elektrode bei mehreren Bestimmungen auf einem Punkte stehen lässt.

Die kleinste, durch die tiefsten Stellungen der Elektroden zu erzielende Kapazität in dem unten erweiterten U-Rohre wird 3—5 sein. Maximal leitende ($\varkappa_{18} = 0{\cdot}0493$) Bittersalzlösung wird sich mit den Widerständen von 60 bis 100 Ohm hier am meisten eignen; aber auch gesättigte $NaCl$-Lösung ($\varkappa_{18} = 0{\cdot}216$) ist in Anbetracht dessen, dass die Einstellung der Elektroden hier doch relativ ungenauer sein wird, im allgemeinen wohl noch anwendbar, da sie einen Widerstand von 14 bis 23 Ohm giebt. Ein Bad von 18° angenommen, hat man also die Widerstandskapazitäten 5, 10, 20 . . ., 100 bei den Elektrodenstellungen, in welchen die Kochsalzlösung die Widerstände 23·2, 46·3, 92·6 . . ., 464 Ohm zeigt.

Röhren mit einzelnen festen Marken. Praktisch wird man so vorgehen, dass man zu der tiefsten Stellung der einen Elektrode die Stellungen der anderen für die Kapazitäten 5, 10 . . bis zu den höchsten, sagen wir 50, sucht und dann zu der höchsten Fixstellung der zweiten Elektrode die Stellung der anderen für die Kapazitäten 60, 70 . . .

Röhren mit durchlaufender Teilung. Man sucht die beiden gleich hohen Stellungen, welche die Kapazität 10 zwischen sich ergeben, und welche später jede mit 5 beziffert werden, lässt die eine Elektrode stehen und sucht für die andere dazu die Kapazitäten 15, 20, 25 . . ., welche nachher mit 10, 15, 20 . . . beziffert werden. Ebenso verfährt man sodann mit dem anderen Schenkel.

Nur wird eine Unbequemlichkeit daraus erwachsen, dass man notwendig im Bade beobachten, aber nicht im Bade markieren kann. Es ist also entweder eine provisorische Teilung mit den Röhren zu verbinden, auf welche man zunächst die Ablesungen und später die Marken bezieht, oder man müsste das Rohr nach jeder Einstellung herausheben.

---

absolute Masssystem angeschlossenen Masse zu gebrauchen. Die bisherigen auf Quecksilber von 0° bezogenen Leitvermögen würden also durch Multiplikation mit 10630 auf das obige Mass reduziert werden, wenn nicht der frühere Anschluss an das Quecksilber einschliesslich der Unsicherheit der alten Einheiten, insbesondere auch der Temperaturskala Fehler mit sich geführt hätte, welche zufällig in gleichem Sinne wirken und einen um eine Anzahl von Tausendsteln grösseren Reduktionsfaktor verlangen. Nach einer im Gange befindlichen Untersuchung dürfte der Reduktionsfaktor der bisherigen Angaben im Durchschnitt etwa 10690 statt 10630 betragen.

Ist jeder Schenkel in sich hinreichend kalibrisch, so genügt die Markierung der untersten und der obersten Punkte, zwischen denen später die Teilung gleichmässig ausgeführt wird.

Kalibrierung durch Auswägen. Hat ein Rohr den Querschnitt q cm², so beträgt die Strecke h, um welche eine Elektrode verschoben werden muss, damit die Kapazität sich um ΔC ändert, $q \cdot \Delta C$ cm. Ist q bekannt, so braucht also nur ein Paar von Strichen, welches die Rohrkrümmung zwischen sich schliesst, empirisch bestimmt zu sein, und man kann von da dann durch Abmessung weiter vorgehen. Die Unbequemlichkeit durch die Temperatur fällt hierdurch fort.

Der Querschnitt wird in gewöhnlicher Weise durch Ausmessen mit Quecksilber bestimmt[1]). Nimmt eine in Luft gewogene Quecksilbermenge von m g bei 18° die Rohrlänge l ein, so beträgt der Abstand zweier Teilstriche, welche den Unterschied ΔC der Kapazität anzeigen sollen, $0{\cdot}0738\, \Delta C \cdot m/l$, also für den Zuwachs $\Delta C = 10$ muss die Rohrlänge $0{\cdot}738\, m/l$ betragen. Für Röhren von $^1/_2$ cm² Querschnitt füllen Quecksilbermengen von etwa 34 g die Strecke zwischen zwei Strichen, welche den Kapazitätszuwachs 10 bedeuten, nahe aus.

Am bequemsten wurden die Stücke, welche die Schenkel bilden sollen, vor dem Zusammenblasen auskalibriert und mit vorläufigen Marken versehen, wobei man zugleich gute Röhrenstücke aussucht. Aber auch am fertigen Gefäss kann man jeden Schenkel, den man vor dem Eingiessen des Quecksilbers mit einem festsitzenden, wenn nötig eingekitteten Stopfen verschlossen hat, unter Umkehren des Gefässes in leicht ersichtlicher Weise kalibrieren.

Nachdem man die Marken, welche die gebogene Strecke zwischen sich einschliessend die Widerstandskapazität 10 geben (vgl. oben), elektrisch festgelegt hat, teilt man von da nach oben, bez. soweit das Kaliber nicht durch das Zusammenblasen beeinträchtigt worden ist, auch nach unten mit der vorhin genannten Länge, welche den Zuwachs 10 ergiebt, als Grundlage auf jeder Seite. Die untersten Striche werden ungenau werden und müssen elektrisch kontrolliert, bez. korrigiert werden.

Willkürliche Teilung. Natürlich lässt sich, wenn man eine Rechnung nicht scheut, auch mit einer gewöhnlichen Millimeterteilung arbeiten. (Hat das Rohr nahe $^1/_2$ cm² Querschnitt, so bedeutet jedes Millimeter nahe $\Delta C = 0{\cdot}02$.)

Man kann dann auch ohne vorgängige elektrische Kalibrierung so messen, dass man die eine Elektrode an ihrem Platz lässt und die Widerstände w_1 und w_2 Ohm der Flüssigkeit bei zwei um h cm verschiedenen Stellungen der anderen Elektrode bestimmt. Ist der Querschnitt des Rohres, in welchem verschoben wird, $= q$ cm², so ist das Leitvermögen

$$\varkappa = \frac{l}{q} \frac{1}{w_1 - w_2}.$$

Mit dem so ermittelten $\varkappa$ kann man dann gleich die Widerstandskapazität des unteren Teils (7 a) empirisch bestimmen.

Benetzung der Elektroden. Im allgemeinen verhält das fein verteilte Platin sich auch hier, sowie ich das früher bemerkt und für Dichtigkeitsbestimmungen von Flüssigkeiten mit dem Senkkörper benutzt habe, entgegengesetzt einer blanken Platinfläche so, dass es vom Wasser leicht benetzt wird. Wie an Fliesspapier, so verbreitet sich ein Wassertropfen, den man an einen Punkt der

[1]) Vgl. F. K., Leitfaden, 8. Aufl. S. 85. 1896.

kleinen Elektrode bringt, merklich momentan über die ganze Elektrode. An trockenen Elektroden von 5 cm Höhe zog die Benetzung vom Fuss aus sich fast zur vollen Höhe hinauf.

Zuweilen aber tritt gerade das Gegenteil ein. Eine verschiebbare Elektrode von etwa 3 cm Durchmesser, nicht so stark platiniert wie im vorigen angenommen wurde, aber bei einer vorgängigen Widerstandsbestimmung ein tadelloses Tonminimum ergebend, war trocken geworden und wurde in eine Lösung von Magnesiumsulfat gebracht: das Minimum war völlig unbrauchbar! Die Elektrode musste sich geändert haben. Schliesslich zeigte sich, dass dieselbe von der Lösung und auch von Wasser gar nicht benetzt wurde. Aufgespritztes Wasser lief ab wie Quecksilber, es bildete sich beim teilweisen Eintauchen ein stumpfer Randwinkel, und die Elektrode liess sich vollkommen trocken herausheben.

Der elektrischen Verwendung steht diese Erscheinung übrigens gar nicht im Wege, da man den abnormen Zustand sofort am Telephon bemerkt, und da die Benetzbarkeit mit Wasser sich sofort herstellt, wenn man einen Tropfen Alkohol an die Elektrode gebracht hatte, welcher selbst momentan benetzt.

Reinigung der Elektroden. Vor dem Platinieren scheint ausser den gewöhnlichen Massregeln nichts besonderes nötig zu sein, um einen guten Niederschlag zu erhalten. Zur Sicherheit haben wir wohl durch Stromwechseln zu Anfang jede Elektrode durch das sich entwickelnde Chlor gereinigt.

Nach dem Platinieren dagegen ist, falls die Elektroden in schlechten Leitern gebraucht werden sollen, ein recht lange dauerndes Auswaschen notwendig. Es gehen bei der Elektrolyse Bestandteile in den Niederschlag hinein, welche erst in mehreren Tagen wieder heraustreten, wie man an dem wenn auch verzögerten, aber sehr hartnäckigen Anwachsen des Leitvermögens des Spülwassers sieht. Möglicherweise ist nur Platinchlorid, welches während der Elektrolyse mechanisch eingeschlossen worden war, die Ursache. War die Elektrode einmal ausgewässert, so wiederholte sich die Erscheinung übrigens nicht, wenn man die Platinchlorid-Lösung noch einmal längere Zeit mit der Elektrode in Berührung gebracht hatte. Gewöhnliches Auswaschen beseitigte den Stoff.

Die von mir früher beschriebene und von Hrn. Kellner näher studierte Absorption von Säuren nnd Alkalien[1]), welche platinierte Elektroden nur mit besonderen Vorsichtsmassregeln auf verdünnte derartige Lösungen anwenden lässt, zeigen diese Elektroden natürlich auch, aber wie es schien in nicht viel höherem Masse als frühere. Eine 2%ige Salzsäure hatte 20 Stunden in einem Gefässe mit Elektroden von je 20 cm^2 gestanden. Nachdem oft rasch ausgespült war, traten im Laufe eines Tages allmählich etwa 0·06 mg *HCl* wieder aus dem Platin aus, welches mit Wasser in Berührung stand.

Haltbarkeit der Elektroden. Das Platinschwarz aus der bleihaltigen Lösung ist lockerer und daher leichter mechanisch verletzbar als die bisher gebräuchlichen Überzüge. Hieran muss man denken, wenn man verschiebbare Elektroden aus ihrem Rohre nimmt. Man bewahrt dieselben dann am besten in einem Glasrohre auf. Übrigens ist der Niederschlag nötigenfalls so leicht zu erneuern, dass der Nachteil nicht schwer ins Gewicht fällt.

---

[1]) F. K., Wied. Ann. **26**, 171. 1885; Kellner, Wied. Ann. **57**, 79. 1896.

Abschwächung des Messstromes. Fehler, welche aus der Stromwärme in den Flüssigkeiten erwachsen, sind zuweilen viel grösser als Einstellungsfehler. Besonders bei den kleinen Gefässen (§ 2) muss man dies berücksichtigen und es wird sich nicht selten empfehlen, in den Stromkreis, z. B. an dem einen Pol des Induktoriums, einen Ballastwiderstand einzuschalten, der 1000 Ohm und mehr betragen kann. Ein ungeübter Beobachter wird eine Abschwächung des Stroms auch als eine Erleichterung der Einstellung finden, wenn das Minimum verwaschen ist, was die kleinen Elektroden bei kleinen Widerständen mit sich bringen.

Man wird aber bei grossem Ballast bemerken, dass sich zuweilen über das Minimum ein anderes Geräusch von wenig bestimmter Tonhöhe lagert, ähnlich demjenigen, welches bei der Bestimmung sehr grosser Widerstände stört. Dasselbe hängt offenbar mit unregelmässigen statischen Ladungen des Telephons zusammen, welche durch symmetrisch mangelhafte Isolation der ganzen Leitung entstehen. Das Geräusch verschwindet, wenn man die Leitung zwischen dem Ballast und der Brücke an einem Punkte mit der Gas oder Wasserleitung verbindet.

---

164. Über das elektrolytische Leitvermögen fester Körper von C. Fritsch (Wied. Ann. **60**, 300—314. 1897). Aus festen Salzen und anderen Stoffen wurden Cylinder gepresst, deren Leitfähigkeit nach der Substitutionsmethode gemessen wurde. Dabei ergab sich, dass geringe Mengen eines fremden Salzes die Leitfähigkeit stark vermehrten, und zwar verschiedene Zusätze zu derselben Hauptsubstanz in der Ordnung nach übereinstimmendem Grade. Der Verf. betont daher, dass die bisherigen Angaben über die Leitfähigkeit fester Körper, soweit nicht auf die Reinheit besondere Sorgfalt gewendet war, zweifelhaft sind.

Die untersuchten Stoffe waren wesentlich die Halogenverbindungen des Silbers, Bleis und Kupfers. Die Änderungen durch Zusätze gleichioniger Alkalimetalle waren oft sehr beträchtlich, bis zum tausendfachen durch einige Prozent.

Kieselsäure verhielt sich quantitativ anders, indem die Zunahme durch Zusätze viel geringer, zuweilen kaum nachweisbar war.

Der Verf. fasst diese Erscheinungen nach der Analogie der wässerigen Lösungen auf, indem er die Bildung fester Lösungen und eine entsprechende Dissociation der gelösten Stoffe annimmt. *W. O.*

---

165. Über organische Verbindungen, welche die Bildung unlöslicher Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer verhindern von J. Roszkowski (Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 1—20. 1897). Die wohlbekannte Erscheinung, dass gewisse organische Stoffe die Fällung der Metallsalze durch Alkalien verhindern, ist durch die Untersuchungen von Kahlenberg (**17**, 577) in einigen typischen Fällen dahin aufgeklärt worden, dass diese organischen Stoffe mit den Metalloxyden komplexe Verbindungen bilden. Der Verf. hat in einigem Umfange untersucht, welche organischen Stoffe dazu geeignet sind. Es hat sich ergeben, dass diese Eigenschaft bei mehrwertigen Alkoholen, Kohlehydraten, mehrwertigen Säuren und an einigen Amidosäuren, mehrwertigen Phenolen und Phenolsäuren auftritt.

Was den Einfluss des Metalls anlangt, so hat das dreiwertige Ferriion die grösste Neigung zur Bildung von Komplexen, während das zweiwertige eine viel

geringere Neigung dazu zeigt und in dieser Beziehung deutlich gegen die zweiwertigen Kupfer- und Nickelionen zurücksteht. Durch Anhäufung von Hydroxylen gewinnen die organischen Verbindungen die Fähigkeit, Komplexe zu bilden. Amidokörper erweisen sich namentlich dem Kupfer und Nickel gegenüber wirksam. Bestimmtere Beziehungen hat der Verf. nicht ermitteln können. *W. O.*

---

166. Über die spezifische Wärme des Argons von W. Dittenberger (Diss. Halle, 1897, 25 S.). Nach einer Methode, die der von Delaroche und Berard nachgebildet war und das Arbeiten mit einer verhältnismässig geringen Gasmenge erlaubte, wurde die spezifische Wärme des Argons bei konstantem Druck unmittelbar bestimmt, nachdem sie aus den Messungen von Lord Rayleigh und W. Ramsay (**16**, 363) über das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen nur (allerdings mit völliger Sicherheit) berechnet worden war. Nach der Überwindung einiger Schwierigkeiten, die in der Wärmeleitung zwischen den Apparatteilen lagen, wurde die Zahl $C_p = 0{\cdot}1212$ erhalten, während der theoretische Wert 0·1250 beträgt. Der nicht erhebliche vorhandene Unterschied wird kleiner, wenn man annimmt, dass noch ein Apparatfehler von dem Betrage des Unterschiedes zwischen der zum Vergleich gemessenen spezifischen Wärme der Luft und dem entsprechenden von Regnault erhaltenen Werte vorhanden ist; die beobachtete Zahl würde sich dann auf 0·1233 erheben. *W. O.*

---

167. Einige Fragen über die Scheidung der Gesteine, von G. F. Becker (Amer. Journ. of Sc. **3**, 21—40. 1897). Es wird die Frage behandelt: ob bei der Voraussetzung ursprünglich gleichförmiger Zusammensetzung der Erdmasse in den bekannten Gesetzen des Verhaltens der Flüssigkeiten eine Ursache ausfindig zu machen ist, welche die Scheidung dieser Masse in verschiedenartige zusammengesetzte Gebiete, wie sie sich gegenwärtig darstellen, bewirkt haben kann. Als mögliche Fälle werden folgende in Betracht gezogen. Es kann entweder durch Diffusion zwischen zwei verschieden warmen Gebieten eine Trennung der Bestandteile eintreten, wie bei dem Versuche von Ludwig und Soret, oder es kann durch Temperaturänderung die Trennung einer vorher homogenen Lösung in zwei nicht mischbare Anteile, oder endlich in einen flüssigen und einen festen Anteil eintreten.

Diese verschiedenen Möglichkeiten werden einzeln erörtert, und der Verf. kommt zu dem Schlusse, dass keine von ihnen auch in langen Zeiträumen hinreichend erhebliche Folgen haben kann, um die thatsächlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Gesteine zu erklären. Er schliesst deshalb, dass schon bei der Bildung der Erdkugel Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung an verschiedenen Stellen vorhanden gewesen sein müssen, die sich bis jetzt wesentlich erhalten haben. *W. O.*

---

168. Über das Fluoreszenzspektrum des Natriums von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (Verh. d. phys. Ges. Berlin, **16**, 37—40. 1897). Die Verf. haben schon früher mitgeteilt, dass die Dämpfe organischer Stoffe sowie der Alkalimetalle fluoreszieren. Das Fluoreszenzspektrum des Natriumdampfes, das durch Sommersonnenlicht erregt war, wurde genauer untersucht; es erwies sich dem Absorptionsspektrum des Natriumdampfes sehr ähnlich. Es besteht wesentlich aus

einem einfachen Bande im Rot und einer Reihe kanellierter Banden im Grün und Blau; ausserdem ist eine gelbe Linie von der Lage der Emissionslinie des Natriums vorhanden. Die genauere Ausmessung des Spektrums ist beabsichtigt.

Das Natrium hat demnach mindestens fünf verschiedene Spektra, nämlich das Funken-, das Bogen-, das reine Fluoreszenz-, das thermische Spektrum, und das in Entladungsröhren, welches je nach der Temperatur und der Art der Erregung sehr verschieden sein kann. *W. O.*

---

169. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten von R. Schenk (Habilitationsschrift Marburg, 1897. 25 S.). Die von Lehmann (**4**, 462 ff.) unterschiedenen „flüssigen Krystalle", die bei einer gewissen Temperatur aus dem ihnen eigentümlichen Zustande der Doppelbrechung in den gewöhnlicher isotroper Flüssigkeiten übergehen, sind schon von diesem als physikalisch isomere Modifikationen einer und derselben chemischen Substanz gedeutet worden. Der Verf. hat diesen flüssigen Übergang genauer untersucht, und zwar zunächst bezüglich ihrer Dichte. Dabei stellte sich beim *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol eine sprungweise Zunahme des Volums bei dem Übergangspunkte heraus, während das sich optisch ähnlich verhaltende Cholesterylbenzoat keinen solchen Sprung mit Sicherheit erkennen liess. Dagegen war hier beim Übergang ein Wendepunkt zu erkennen, indem die Dichtekurve unterhalb konkav, oberhalb konvex gegen die Temperaturachse ist.

Der Umwandlungspunkt wird durch Zusätze fremder gelöster Stoffe erniedrigt. Der Verf. hat diese Erscheinung in bekannter Weise benutzt, um beim *p*-Azoxyanisol die Umwandlungswärme zu bestimmen, und im Mittel 4·37 cal. für die Gewichtseinheit gefunden. Die Depressionskonstante ist sehr gross, nämlich 764. Doch wurden einige Stoffe, z. B. Salicylsäuremethylester, beobachtet, bei denen die Konstante abweichende Werte aufwies.

Um über die Molekulargrösse der beiden Formen Aufschluss zu erhalten, wurde die molekulare Oberflächenenergie durch die Methode der Steighöhen bestimmt. Bei den beiden Azoxyverbindungen ergab sich, dass keine erhebliche Änderung der Oberflächenspannung und ihres Temperaturkoëffizienten beim Durchgang durch den Übergangspunkt eintrat. Dagegen deutet das Verhalten des Cholesterylbenzoats daraufhin, dass sowohl die isotrope Form, wie auch die krystallinische, und die letztere in höherem Grade, associiert ist. Bei diesem Stoffe zeigt sich die auffallende Erscheinung, dass die Steighöhe mit steigender Temperatur zunimmt. Dies rührt daher, dass die molekulare Oberflächenenergie nahezu konstant bleibt, während die Dichte mit steigender Temperatur abnimmt.

Diese Versuche sprechen somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an isomorphen Salzgemischen und festen Lösungen dafür, dass nicht, wie bisher angenommen, die Krystallmolekeln bedeutend komplizierter zusammengesetzt sind, als die Flüssigkeitsmolekeln, sondern beide gleich oder von gleicher Grössenordnung sind. *W. O.*

Bücherschau.

Physikalische Chemie für Anfänger von Ch. van Deventer, mit einem Vorworte von J. H. van't Hoff. 167 S. Amsterdam, S. L. van Looy und Leipzig, Wilhelm Engelmann 1897. Preis geh. M. 3.50; geb. (in Leinen) M. 4.10.

Für das Bedürfnis der Studierenden, die sich mit der Chemie zu beschäftigen beginnen, insbesondere der Mediziner, Pharmaceuten und der angehenden Chemiker hat der Verf. das vorliegende kleine Buch zusammengestellt, und in der Vorrede hat van't Hoff auf den Nutzen hingewiesen, den es für den ersten Unterricht in der Chemie haben kann. Es ist unzweifelhaft, dass schon heute unverhältnismässig mehr, als etwa vor fünf Jahren Kenntnisse der allgemeinen Chemie auch für den elementaren Unterricht der Chemie wichtig sind; insofern wird man das vorliegende sachgemäss und klar abgefasste Hilfsmittel dazu willkommen heissen können. Das Ideal eines Anfängerlehrbuches wäre freilich für den Ref. ein Werk, welches den naturgeschichtlichen Teil der elementaren Chemie mit dem rationellen so ineinander gearbeitet enthielte, dass jedes allgemeine Gesetz an der Stelle erläutert wird, wo es bei der naturhistorischen Beschreibung der chemischen Thatsachen zum ersten Male bedeutsam in die Erscheinung tritt. So lange ein solches allen Wünschen genügendes Werk, zu dem ja schon beachtenswerte Anläufe vorliegen, nicht vorhanden ist, wird immerhin auch eine gesonderte Darstellung der allgemeinen Chemie mit Rücksicht auf die Kräfte des Anfängers ein sehr dankenswertes Unternehmen sein.

Man kann dem Verfasser das Zeugnis geben, dass er seine Aufgabe in sehr befriedigendem Masse gelöst hat. Die Thatsachen und Gesetze sind mit der erforderlichen Einfachheit und Klarheit vorgetragen, und von den üblichen hypothetischen Hilfsmitteln in der Chemie ist ein so mässiger Gebrauch gemacht, wie man das heutzutage nur verlangen kann.

Über die Auswahl des Stoffes und die Verteilung des Raumes an die verschiedenen Materien wird man sich auch im allgemeinen anerkennend aussprechen können, wenn auch naturgemäss hier Meinungsverschiedenheiten bestehen werden. So findet der Referent es unzweckmässig, dem falschen „Prinzip der grössten Arbeit" etwa zehn Seiten zu widmen, während die Lehre von der elektrolytischen Dissociation sich mit 6 Seiten begnügen muss, und ein elektrochemisches Kapitel ganz fehlt. Der Anfänger verliert jedenfalls mehr, wenn er vom Faradayschen Gesetz nichts erfährt, als wenn er über das „Gesetz" der grössten Arbeit nicht unterrichtet wird.

Von kleineren Bemerkungen sei erwähnt, dass S. 107 der Satz über den Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht dahin auszusprechen ist, dass das Gebilde mit kleinerem Volum begünstigt wird, nicht das mit geringerer Molekelzahl; letzteres trifft zwar für Gase zu, nicht aber notwendig für flüssige Gebilde, und massgebend ist immer das Volum.

Seite 120 kann der Ref. die Bemerkung nicht billigen, dass Phosphorpentoxyd „ein Centrum vom Dampfdruck Null" bezüglich Wasserdampf darstellt. Vielmehr hat auch das Produkt der Einwirkung des Wassers auf das Pentoxyd einen bestimmten Dissociationsdruck in Bezug auf Wasser; auch ist ja bekannt, dass die verschiedenen Trockenmittel die Gase in verschiedenem Grade austrocknen.

So wäre noch diese und jene Bemerkung zu machen. Doch heben solche Einzelheiten den erheblichen Wert der vorliegenden Schrift nicht auf, und es ist

mit Sicherheit darauf zu rechnen, dass es in dem Kreise, für den es bestimmt ist, vielen Nutzen stiften und richtige Anschauungen verbreiten wird. *W. O.*

Grundzüge der Wechselstrom-Technik. Eine gemeinfassliche Darstellung der Grundlagen der Elektrotechnik der Wechsel- und Mehrphasenströme von R. Rühlmann. 8 und 359 S. Leipzig, O. Leiner 1897. Preis M. 11.50.

Im Anschlusse an das vor einiger Zeit (**17**, 569) angezeigte Werk desselben Verfassers über die Elektrotechnik der Starkströme ist das vorliegende für den gleichen Leserkreis abgefasst worden. Entsprechend den Anforderungen des Gebietes ist von mathematischen Hilfsmitteln hier ein grösserer Gebrauch gemacht worden, als dort. Doch ist durch die vorwiegende Benutzung graphischer Verfahren, wie sie sich in diesem Gebiete ausgebildet haben, eine Unmasse algebraischer Rechnung erspart worden, und auch dem, der dem Gegenstande selbst nur ein geringeres Interesse entgegenbringt, wird die Entwicklung dieser Methode lehrreich sein.

Der Inhalt zerfällt in 11 Kapitel: Allgemeine Bemerkungen; Wechselstromkreise mit Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität; besondere Wirkungen der Wechselströme (darunter chemische Wirkungen derselben); Allgemeines über Wechselstrommaschinen; die Einrichtungen einiger gebräuchlicher Wechselstrommaschinen; Wechselstrommaschinen für Mehrphasenströme; Transformatoren; Wechselstrommotoren und Zweiphasenmotoren; Drehstrommotoren; Messungen an Wechselströmen und Wechselstromapparaten; Regelung und Verteilung der Wechselströme.

Die Darstellung ist, wie in dem früheren Werke, klar und sachgemäss, so dass der Ref., soweit sein Urteil reicht, nichts zu erinnern findet. Zur ersten Einführung in den Gegenstand darf somit das Buch den Interessenten wohl empfohlen werden. *W. O.*

Eine Kritik der Nernstschen thermodynamischen Anschauungen. Eine Antwort auf die Kritik meines Buches: Grundzüge einer thermodynamischen Theorie elektromotorischer Kräfte von A. H. Bucherer. 30 Seiten. Freiberg i./S. 1897. Preis: M. —.60.

Das angezeigte Buch ist von W. Nernst in der Zeitschrift für Elektrochemie einer tadelnden Kritik unterzogen worden. Der Verf. bemüht sich, deren Unrichtigkeit aufzuweisen und wirft gleichzeitig seinem Gegner Fehler vor. Wer sich für diese Polemik interessiert, wird das Original nachlesen. *W. O.*

Die isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel. Ihre Erzeugung, Verlegung und Unterhaltung von H. Wietz. VIII + 236 Seiten. Leipzig, O. Leiner 1897. Preis: M. 7.—.

Das Werk zerfällt nach einer lesenswerten geschichtlichen Einleitung in drei Teile: Die Eigenschaften und die Fabrikation der isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel; die Verlegung der Kabel; die elektrischen Erscheinungen und Messungen an isolierten Leitungen, und enthält eine grosse Summe interessanter Belehrung. Bei dem etwas fernliegenden Gegenstand muss die kurze Anzeige genügen. *W. O.*

Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion, dargestellt auf Grundlage des Kraftlinienbegriffes von H. Ebert. II. Teil. S. 227—499. Leipzig, J. A. Barth 1897. Preis M. 10.—.

Der vorliegende zweite Teil des vor kurzem (**20**, 660) angezeigten Werkes enthält den dritten und vierten Abschnitt, die Erscheinungen der Induktion und die des freien elektromagnetischen Feldes umfassend. Die Kapitel sind: das Schneiden der Kraftlinien, Energetik des Induktionsvorganges, Generatoren und Transformatoren der Stromenergie; die Koëffizienten der Selbstinduktion und der wechselseitigen Induktion, Analogieen mit den Cykelbewegungen; Beziehungen der Stromenergie zur Wärme; — und im vierten Abschnitte: Wanderung und Anhäufung der elektromagnetischen Feldenergie; allgemeine Feldgleichungen; Energetik von Systemen, deren Zustand durch beliebig viele allgemeine Koordinaten (Parameter) bestimmt ist; Energetik polycyklischer Systeme; allgemeine Cykeltheorie; reciproke Eigentümlichkeiten cyklischer Systeme. —

Über die Darstellung wäre das frühere Lob nur zu wiederholen; es ist sehr bemerkenswert, in welchem Grade es dem Verfasser gelingt, auch schwierige Gegenstände seinem Leser zugänglich zu machen. Auch die andere eigenartige Seite der Darstellung, die Betonung der energetischen Verhältnisse, macht sich in dem vorliegenden Teile noch mehr als früher geltend. Werden auch die Formen, die der Verf. dafür gefunden hat, sich nicht sämtlich im Kampfe ums Dasein erhalten, so wird doch der grössere Teil derselben sich lebens- und entwicklungsfähig erweisen, und wir können unser Urteil über das Werk dahin zusammenfassen, dass es einen erheblichen Schritt in der Richtung einer idealen Darstellung der Physik bedeutet. *W. O.*

The Phase Rule by W. D. Bancroft. VIII + 255 S. Ithaca, N.-Y., The Journ. of Phys. Chem. 1897. Preis: $3.—.

Das Buch enthält eine Zusammenstellung der wesentlichsten Ergebnisse über die Gleichgewichtsverhältnisse von Gebilden aus einem bis zu vier Bestandteilen vom Standpunkt des Gibbsschen Phasentheorems und in ausschliesslich qualitativer Betrachtung. Von den vorhandenen Werken über den Gegenstand unterscheidet es sich durch einen grösseren Umfang und die Benutzung einer allgemeineren, zwar schon früher meist implicite angenommenen, dann von Trevor formell aufgestellten Systematik auf Grund der vorhandenen Freiheitsgrade.

Wenn auch bei der grossen Anhäufung des vorhandenen Materials ein derartiges Werk nützlich genug sein kann, so befriedigt das vorliegende doch nicht völlig die vorhandenen Wünsche und Bedürfnisse. Schon die Beschränkung auf die formal-qualitative Seite der Frage beraubt den Inhalt des besten Teils des Interesses; der Ref. glaubt nicht, dass ein Leser ohne das Gefühl der Ermüdung die 248 Seiten des Buches wird durchlesen können. Zu diesem Gefühl trägt die Darstellungsweise bei, die abgesehen von manchen Unrichtigkeiten, dem Leser nur geringe Hilfe gewährt, das Wesentliche vom Unwesentlichen zu unterscheiden. Weniger wäre hier mehr gewesen, und ebenso hätte der Verfasser, wenn er den Inhalt seines Buches noch einmal durch eine Vorlesung über den Gegenstand erprobt hätte, sich voraussichtlich zu erheblichen Änderungen in der Darstellung veranlasst gesehen. *W. O.*

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Neunte umgearbeitete und vermehrte Auflage von L. Pfaundler unter Mitwirkung von O. Lummer. II. Bd., 1. Abteilung, die Lehre vom Licht. XX und 1192 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1897. Preis M. 18.—.

Während sonst auch ein gut eingeführtes Lehrbuch seinen ersten Verfasser selten überdauert, und unter den Händen eines zweiten Herausgebers nicht nur seine Individualität, sondern auch seine Leser zu verlieren pflegt, hat sich der Müller-Pouillet-Pfaundler in ungeschwächter Lebenskraft über ein Menschenalter lang zu erhalten gewusst, und lässt nach den vorhandenen Verhältnissen noch auf ein langes Leben hoffen. Das Werk verdankt dies wesentlich der glücklich getroffenen Mitte zwischen rein wissenschaftlicher Behandlung und der Rücksichtnahme auf die Praxis, insbesondere des Mechanikers und Instrumentenmachers, aber auch des Physiklehrers und Liebhabers. Auch ist es ein Beweis dafür, dass eine gewisse behagliche Breite der Darstellung und Farbigkeit der Schilderung auch in einem wissenschaftlichen Werke nicht ungern gesehen wird, und zur Verbreitung mehr nützt, als etwa der vermehrte Umfang schaden könnte.

Der vorliegende Band behandelt die Optik im ganzen Umfange, mit Ausschluss der elektromagnetischen Lichttheorie. Von der letztvorhergegangenen Auflage unterscheidet sich diese durch eine viel eingehendere Behandlung der neueren Theorieen der optischen Instrumente; für diesen Teil hat der Herausgeber in O. Lummer einen kundigen, durch wohlbekannte eigene Arbeiten bewährten Mitarbeiter gewonnen. Kann auch im Umfange der vom durchschnittlichen Leser des Buches vorausgesetzten Kenntnisse eine strenge Behandlung dieser Aufgaben nicht durchgeführt werden, so ist es doch den Verfassern vortrefflich gelungen, die wesentlichen Ergebnisse der Forschung dem Verständnis hinreichend nahe zu führen.

Für die Vollendung der neunten Auflage steht noch der die Wärmelehre behandelnde Teil aus, der früher die zweite Hälfte des zweiten Bandes bildete, wegen des sehr gewachsenen Umfanges der Optik aber jetzt in einem besonderen Bande untergebracht werden muss. Da der erste und dritte Band bereits erschienen sind, wird mit diesem zweiten Teil das Werk vollendet sein. *W. O.*

Physikalisches Praktikum. Mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von E. Wiedemann und H. Ebert. Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. XXV und 490 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1897. Preis M. 9.—.

Die verhältnismässig schnell sich erneuernden Auflagen des Werkes beweisen, dass es von vielen als nützlich empfunden und gebraucht wird. Der Vergleich der neuen Auflage mit den früheren lässt die eifrige Arbeit der beiden Verfasser erkennen, ihr Buch zu verbessern und zu ergänzen; in der That haben manche Stellen, gegen die der Ref. früher Bedenken äussern musste, sachgemässe Änderungen erfahren, und insbesondere ist der Ton erfreulicherweise mehr und mehr auch auf die quantitative Beurteilung der Ergebnisse und die Schätzung der vorhandenen Fehlergrenzen gelegt worden. Die eingehende Berücksichtigung der physikochemischen Methoden muss mit besonderer Anerkennung hervorgehoben werden. *W. O.*

Lehrbuch der physiologischen Chemie mit Berücksichtigung der pathologischen Verhältnisse von R. Neumeister. 2., vielfach vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage. XVIII und 928 S. Jena, G. Fischer 1897. Preis M. 17.—.

In dem stattlichen Bande, der seit 1893 in zweiter Auflage erschienen ist, findet sich ein ausserordentlich weitschichtiges Material zusammengestellt und übersichtlich geordnet. Der Inhalt zerfällt in die beiden Teile Ernährung und die thierischen Gewebe und Flüssigkeiten, welche in die folgenden Abschnitte gegliedert sind: Erhaltung von Stoff und Kraft. Das Thier- und Pflanzenleben. Der chemische Prozess in den thierischen Zellen und die Zellbestandteile. Die Nahrungsstoffe. Die Fermente. Die Verdauung. Die Resorption und die nächsten Schicksale der resorbierten Nährstoffe. Der Bedarf an Nahrung und die Bedeutung der Nährstoffe für den Organismus. — Die Muskeln. Das Stützgewebe. Das Nervensystem. Die Haut, ihre Anhänge und Sekrete. Die drüsigen Organe. Eier und Sperma. Das Blut und die Lymphe. Die Milch. Der Harn. —

Wenn man die einleitenden Seiten des Buches zu lesen beginnt, so kann man leicht zu einem ungerechten Urteile über das Ganze gelangen, denn diese lassen sehr viel zu wünschen übrig. Die Darlegungen über die Erhaltung der Materie lassen ungesagt, was eigentlich dabei erhalten wird; und was über die Erhaltung der Energie gesagt ist: „Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Kraft, der Energie oder besser der Bewegung wird durch die Vorgänge in der Natur die Kraft zwar in verschiedene Formen verwandelt, aber quantitativ nie geändert", ist nebst den darauf folgenden Erläuterungen überaus unklar und ein Gemisch von thatsächlichen und hypothetischen Dingen. Hier scheint der Verfasser durch die schlechte (inzwischen verbesserte) Darstellung eines verbreiteten Lehrbuches beeinflusst zu sein. Auch die energetischen Darlegungen über die chemischen Vorgänge in den Organismen, S. 4 und 5 enthalten viel schiefes, z. T. unmittelbar unrichtiges. Zur Orientierung über allgemeine Fragen ist das Buch daher nicht zu empfehlen, zumal auch an anderen Stellen, wie z. B. im Kapitel über die Fermente die wesentlichen Fortschritte in diesem Gebiete durch die neuere Entwicklung der Verwandtschaftslehre und der allgemeinen Chemie überhaupt vergeblich gesucht werden.

Ein ganz anderes Bild gewinnt man aber, wenn man von den allgemeinen Fragen absieht, und dem Verf. in die Zusammenfassung und Schilderung der Einzelheiten folgt. Hier kann man ihm die Anerkennung über die Bewältigung der ausserordentlichen Fülle des vorhandenen Materials nicht versagen, und man wird über die meisten der zahllosen Probleme, die den gegenwärtigen Bestand der physiologischen Chemie bilden, einen eingehenden und übersichtlichen Bericht finden.

Der Ref. hat schon zu wiederholten Malen angedeutet, dass die chemische Physiologie von allen Gebieten der angewandten Chemie vielleicht dasjenige ist, welches die erheblichste und folgenreichste Befruchtung durch die Entwicklung der allgemeinen Chemie erfahren wird. Zum Verständnis der chemischen Vorgänge des Organismus reicht die Kenntnis der Stoffe nicht aus und gehört so wesentlich die Kenntnis der Werdevorgänge, dass in der That vor der allgemeinen Aufstellung der letzteren, wie sie uns die letzten Jahre gebracht haben, an eine wirklich wissenschaftliche Bearbeitung der chemisch-biologischen Probleme gar nicht gedacht werden kann. Der Physiologe, der die gegenwärtig vorhandene

Erkenntnis der allgemeinen Chemie auf sein Gebiet anwendet, wird die Physiologie einen Schritt thun lassen, der an Bedeutung dem durch Liebig gethanen nicht nachstehen wird. *W. O.*

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1896. Unter Mitwirkung von Elbs und Küster bearbeitet von Nernst und Borchers. III. Jahrgang. VII und 359 S. Halle a. S., W. Knapp 1897. Preis M. 14.—.

Auch an dem vorliegenden Bande ist neben den übrigen Vorzügen dieses Berichtes das schnelle Erscheinen zu loben: binnen etwa einem halben Jahre den Bericht über das vergangene Jahr herzustellen, ist auch bei dem nicht grossen Umfange des vorliegenden Gebietes eine nicht leichte Sache. Gegenüber den beiden älteren Bänden findet sich in dem vorliegenden insofern ein Unterschied, als die Arbeit noch weiter geteilt worden ist, indem von Elbs Stromerzeugung, Akkumulatoren und organische Elektrochemie, von Küster Elektroanalyse bearbeitet worden ist.

Bezüglich des Inhaltes ist nicht viel zu bemerken. Die einzelnen Berichte sind nach wie vor sachgemäss, wenn auch, wie natürlich nicht ganz frei von Einwänden. S. 5, Z. 2 v. u. ist statt Acetylenoxyd zu lesen Äthylenoxyd; zu S. 49 ist zu bemerken, dass auch vom Ref. seinerzeit der Temperaturkoëffizient des Ein-Volt-Elements bestimmt, und auch von Fischer nicht anders, wie vom Ref. gefunden worden ist. S. 53 steht dreimal Miniskus statt Meniskus. *W. O.*

Encyclopédie des Aide-Mémoire. Paris, Gauthier-Villars et fils und Masson & Cie.

Von dem mehrfach erwähnten Sammelwerk liegen die folgenden Bändchen vor: Ad. Minet: Électro-Métallurgie. Voie humide et voie sèche. Phénomènes électro-thermiques. — H. Henriet, Les Gaz de l'atmosphère. — G. Dumont: Électromoteurs et leurs applications. — Fr. Miron: Les huiles minérales; pétrole, schiste, lignite. Die Behandlungsweise ist die bekannte, das wesentliche kurz und klar zusammenfassende, so dass sich aus den Darstellungen mancherlei schätzenswerte Belehrung gewinnen lässt. Der die Elektrometallurgie behandelnde Band ist allerdings hiervon einigermassen auszunehmen, da der darin festgehaltene theoretische Standpunkt als veraltet bezeichnet werden muss. *W. O.*

Druckfehler-Berichtigungen.

Bd. 22:

Seite 6, Zeile 6 v. u. statt „der Sand" lies: „Das Oxydationsprodukt".
Seite 53, Zeilen 6 und 14 statt Thomsen lies Thomson.
Seite 87: Die Unterschriften von Fig. 2 und Fig. 3 sind verwechselt.

Bd. 23:

Seite 500, Zeile 2 von unten ist das Wort die zu streichen.
Seite 508, Zeile 3 von unten ist das Zeichen = einmal zu streichen.
Seite 528, Zeile 7 von unten lies $\delta \mathfrak{f}$ anstatt $\delta \mathfrak{f}$.
Seite 532, Formel (49) unten lies $\frac{dv}{dt}$ anstatt $\frac{\partial v}{\partial t}$.

Am 8. August 1897 verschied

VICTOR MEYER.

Die Wissenschaft verliert an ihm einen ihrer glänzendsten und vielseitigsten Vertreter, die physikalische Chemie einen gedanken- und erfolgreichen Mitarbeiter und wohlwollend thätigen Förderer, die Welt einen Mann reinen Wollens und lauterer Gesinnung.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, M. BERTHELOT in Paris, J. W. [illegible] in [illegible],
H. [illegible] CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG [illegible] in [illegible],
A. HORSTMANN in [illegible], H. LANDOLT in [illegible], [illegible] in [illegible],
D. MENDELEJEW [illegible] in St. Petersburg, W. [illegible] in [illegible],
L. F. NILSON [illegible] in Stockholm, L. PFAUNDLER in [illegible],
W. RAMSAY in London, [illegible] in [illegible], R. SCHIFF in [illegible], W. [illegible] in [illegible],
F. STOHMANN in [illegible], [illegible] in [illegible], [illegible] in London,

[illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD — J. H. VAN'T HOFF

[illegible] — [illegible]

XXIII. BAND. 4. HEFT.

MIT 17 FIGUREN IM TEXT, NEBST TITEL UND INHALT DES XXIII. BANDES.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

[illegible]

Inhalt.

Seite

H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeß. (Mit 2 Figuren im Text.) 577

P. Gruner, Zur Energetik. (Mit 1 Figur im Text.) 636

F. A. H. Schreinemakers, Über einige Gleichgewichte in Systemen dreier Körper, wobei zwei flüssige Phasen auftreten. (Mit 6 Figuren im Text.) 649

W. P. Jorissen, Sauerstoffaktivierung bei der langsamen Oxydation von Natriumsulfit 667

B. Kurilloff, Anwendung der Phasenregel zur Untersuchung der organischen Additionsprodukte. II. (Mit 3 Figuren im Text.) 673

D. A. Goldhammer, Einige Bemerkungen über die von Herrn Wedell-Wedellsborg vermutete Nichtgültigkeit der Maxwellschen Gleichungen für das Innere der Konduktoren 686

A. A. Noyes u. *W. R. Whitney*, Über die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) . 689

Referate:

Becker, G. F., Einige Fragen über die Scheidung der Gesteine 703

Dittenberger, W., Über die spezifische Wärme des Argons 702

Fritsch, C., Über das elektrolytische Leitvermögen fester Körper 701

Kohlrausch, F., Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung. (Mit 4 Figuren im Text.) 696

Roszkowski, J., Über organische Verbindungen, welche die Bildung unlöslicher Hydrate von Eisen, Nickel und Kupfer verhindern 701

Schenk, R., Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten 703

Wiedemann, E., u. G. C. Schmidt, Über das Fluorescenzspektrum des Natriums . . . 702

Bücherschau:

Bancroft, W. D., The Phase Rule 706

Bucherer, A. H., Eine Kritik der Nernstschen thermodynamischen Annahmen 705

Deventer, Ch. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff 704

Ebert, H., Magnetische Kraftfelder. II. Teil 706

Encyclopédie des Aide-Mémoire 709

Jahrbuch der Elektrochemie. III. Jahrgang. Unter Mitwirkung von Elbs u. Küster, herausgegeben von Nernst u. Borchers 709

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik und Meteorologie. 9. umgearb. u. verm. Auflage von L. Pfaundler, unter Mitwirkung von O. Lummer. II. Bd., 1. Abteilung: Die Lehre vom Licht 707

Neumeister, R., Lehrbuch der physiologischen Chemie mit Berücksichtigung der pathologischen Verhältnisse. 2. Aufl. 708

Rühlmann, R., Grundzüge der Wechselstrom-Technik 705

Wiedemann, E., u. H. Ebert, Physikalisches Praktikum. 3. Aufl. 707

Wietz, H., Die isolierten elektrischen Leitungsdrähte und Kabel 705

Berichtigungen zu Band XXII u. XXIII 709

Victor Meyer † 710

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, fortlaufenden Blättern erbeten, Zeichnungen für sprechende, thunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Sonderabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*

Im Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig ist erschienen und durch jede Buchhandlung erhältlich:

Tafel
zu
Barlow, Homogene Structuren

in doppelter Grösse der in Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie XXVII. Bd. enthaltenen Tafeln IV und V auf einem zum Zusammenkleben geeigneten Carton.

pro Carton M. —.40.

(Siehe Zeitschrift für Krystallographie u. Mineralogie. XXVII. Bd. 5. Heft, pag. 497.)

Stereographisches Netz
zur
Feldspathbestimmung
von
E. von Fedorow.

(Siehe Zeitschrift für Krystallographie, XXVII. Bd., 4. Heft, pag. 341.)

☞ Zu beziehen in Partieen von je 50 Exemplaren mit Beilagerungen zum Preise von Mk. 1.50.